

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

FABÍULA MELISSA STELLA

**EFEITO DA FILTRAÇÃO COM RESINAS IÔNICAS SOBRE A QUALIDADE DA
CACHAÇA**

CURITIBA

2010

FABIULA MELISSA STELLA

**EFEITO DA FILTRAÇÃO COM RESINAS IÔNICAS SOBRE A QUALIDADE DA
CACHAÇA**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Tecnologia de Alimentos ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof.^a Dra. Rosemary Hoffmann Ribani

Co-orientador: Prof.^o Dr. Agenor Maccari Junior

CURITIBA

2010

Stella, Fabíula Melissa

Efeito da filtração com resinas iônicas sobre a qualidade da cachaça
/ Fabíula Melissa Stella. - Curitiba, 2010.
95 f. : il.; graf.; tabs.

Orientador: Rosemary Hoffmann Ribani

Co-Orientador: Agenor Maccari Junior

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor
de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de
Alimentos.

1. Cachaça – Filtros e filtração. I. Ribani, Rosemary Hoffmann. II.
Maccari Junior, Agenor. III. Título.


CDD 663.16

TERMO DE APROVAÇÃO

FABIULA MELISSA STELLA

EFEITO DA FILTRAÇÃO COM RESINAS IÔNICAS SOBRE A QUALIDADE DA CACHAÇA

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos professores:


Co-Orientador: Prof. Dr. AGENOR MACCARI JUNIOR
Setor de Ciências Agrárias, UFPR


Prof. Dr. VITOR MANFROI
Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos, UFRGS


Prof.ª Dr.ª MARCIA REGINA BEUX
Setor de Ciências Biológicas, UFPR

Curitiba, 26 de maio de 2010.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por me dar sabedoria e perseverança nos momentos mais difíceis da minha vida.

Aos meus pais, Jucelino e Jozely, pelo amor, carinho, afeto, amizade, respeito, dedicação, ensinamentos e esforço que sempre dedicaram aos filhos.

A minha irmã, Izabela, pela amizade, carinho, cumplicidade, respeito e amor que sempre tivemos uma pela outra.

Ao meu irmão, José Afonso que tanto amo, pelos momentos divertidos que ele sempre proporciona.

Ao meu cunhado João Carlos pelo carinho, respeito, amizade e disposição a me ajudar sempre que necessário.

Aos meus sobrinhos Guilherme e João Carlos que são os anjos e a alegria da nossa família.

A todos os familiares, avós, tios e primos que sempre me apoiaram e incentivaram em todo o decorrer da minha vida.

Ao prof. Dr. Agenor Maccari Jr, meu sincero agradecimento pelo estímulo em trabalhar neste tema, pela orientação do início ao final do trabalho, pela dedicação incessante em todos os momentos e pela amizade conquistada ao longo destes anos.

A prof. Dr.^a Rosemary Hoffmann Ribani pelo apoio e por me propiciar as condições de trabalho que necessitei durante este mestrado.

Ao PPGTA por propiciar o espaço e a oportunidade de trabalho e a CAPES pelo auxílio financeiro.

A empresa Agroecológica Marumbi S/A, pelo fornecimento das amostras de cachaça, pelo espaço cedido para execução dos ensaios e pelo apoio financeiro necessário para a realização desta pesquisa.

Ao Sr. Fulgêncio Torres Viruel, proprietário da Agroecológica Marumbi, pelo apoio técnico e material que permitiu a execução desta pesquisa, bem como pelas longas e boas conversas no decorrer deste período.

As funcionárias da Agroecológica Marumbi, Chislene e Luciane pela ajuda durante o período de realização dos ensaios e a todos os demais que de alguma forma estiveram envolvidos na execução desta pesquisa.

Aos amigos Tiemi, Suelen, Eriel e Mariane, pela amizade conquistada em tão pouco tempo, mas que certamente durarão muitos anos e pelos momentos de descontração que também foram fundamentais.

Aos apreciadores de cachaça pela contribuição na realização dos testes sensoriais.

RESUMO

A filtração com resinas iônicas é uma forma de remover compostos químicos indesejados em alimentos. A legislação define a quantidade máxima tolerada para contaminantes e componentes secundários presentes em cachaça. O uso das resinas iônicas pode ser uma alternativa para filtração de cachaça. Estudos já foram conduzidos sobre o tema, mas sem resultados conclusivos. O presente trabalho analisa a filtração de cachaça empregando diferentes regenerantes e tipos de resinas de troca iônica. Para tanto, lotes de cachaça não-envelhecida e envelhecida (3 anos) foram filtrados em resina catiônica e resina aniônica, cada uma preparada com dois diferentes regenerantes. As quatro resinas foram usadas na filtração das duas cachaças e comparadas com a bebida não-filtrada. Foram avaliados os efeitos da filtração sobre a qualidade da cachaça, considerando parâmetros físico-químicos e sensoriais. As amostras das cachaças, filtradas e não-filtradas, passaram por análises físico-químicas: graduação alcoólica, acidez volátil, ésteres totais, aldeídos, furfural e alcoóis superiores, álcool metílico, carbamato de etila, acroleína, álcool sec-butiílico, álcool n-butiílico e cobre. As mesmas amostras foram usadas em testes de análise sensorial com julgadores não-treinados, aplicando-se o teste de escala hedônica com 7 níveis. Os dados foram tabulados para análise de variância (ANOVA) e as médias comparadas por testes adicionais de significância. Os resultados mostram que as resinas foram eficientes na remoção de cobre, mas sem efeito sobre os demais contaminantes. A filtração afetou também a concentração de componentes secundários, com redução significativa na acidez volátil, na quantidade de aldeídos e de ésteres. Este efeito na composição foi influenciado pelo tipo de resina. Assim, as alterações na composição da cachaça dependem da resina utilizada na filtração. Este fato foi confirmando também na análise sensorial da cachaça envelhecida, cujos resultados mostraram diferenças entre resinas e produtos. Os testes com julgadores mostraram que a filtração afetou a qualidade da cachaça envelhecida quando foi usada a resina aniônica, com regenerante OH^- . Este resultado mostra que a seleção da resina para filtração deve considerar dados da análise físico-química e as características sensoriais do produto final. Não houve efeito sobre os níveis de carbamato de etila, embora a remoção de cobre possa influenciar na formação desse contaminante com o decorrer do tempo.

Palavras-chave: cachaça; filtração; resinas iônicas; contaminantes; cobre.

ABSTRACT

Ionic resin filtration is used to remove chemicals contaminants in food and water. It has been used also in order to decrease contaminants and secondary compounds of the cachaça to the limits fixed by Brazilian legislation. This study analyzes and compares four ion exchange resins on the filtration of cachaça. Samples of aged (3 years) and non-aged cachaça were filtered through cationic and anionic resins, each one prepared with two different regenerants. The four resins were used in the filtration of two lots of cachaça and compared with unfiltered samples. The effects of filtration on the quality of cachaça were evaluated considering physico-chemical parameters: alcohol content, volatile acidity, total esters, aldehydes, furfural and higher alcohols, methyl alcohol, ethyl carbamate, acrolein, sec-butyl alcohol, n-butyl alcohol and copper. This work also analyzed the effect of ion exchange resins on sensorial properties of cachaça: samples were used in untrained sensory panel, applying the test of the hedonic scale (score of 1-7). All data obtained were tabulated for analysis of variance (ANOVA) and means were compared by additional tests of significance. The results showed that resins were efficient to remove copper, but had no effect on other contaminants. There was no effect on levels of ethyl carbamate, although removal of copper may influence the formation of this contaminant in the cachaça aging. The filtration also affected the concentration of secondary components, with significant reduction in volatile acidity, aldehydes and esters contents. The results showed that changes in the composition of cachaça were dependent of the resin used, because different resins showed different effect on the composition of the spirit. These results were also observed in the sensory analysis of aged cachaça. The tests showed that ionic resin filtration affected the quality of aged cachaça when anionic resin with OH⁻ regenerating was used. The results allow concluding that the selection of resin to cachaça filtration should consider the physico-chemical and sensorial characteristics of the final product.

Keywords: cachaça; filtration, ionic resins, contaminants, copper

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CACHAÇA	21
FIGURA 2 – REPRESENTAÇÃO DA FILTRAÇÃO COM RESINAS IÔNICAS.	44
FIGURA 3 - FILTROS USADOS COM RESINAS IÔNICAS.	50
FIGURA 4 - ESQUEMA DA OPERAÇÃO DE COLETA DE CACHAÇA PARA A FILTRAÇÃO COM RESINAS IONICAS.....	52
FIGURA 5 - MODELO DE FICHA USADA NA ANÁLISE SENSORIAL DA CACHAÇA	54
FIGURA 6 - CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE CONTAMINANTES NAS AMOSTRAS DE CACHAÇAS FILTRADAS COM DIFERENTES RESINAS DE TROCA IÔNICA.....	61
FIGURA 7 - CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE CONGÊNERES NAS AMOSTRAS DE CACHAÇAS FILTRADAS COM DIFERENTES RESINAS DE TROCA IÔNICA.....	64

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DA CACHAÇA DA SAFRA 2005, ANTES DO ENVELHECIMENTO.	49
TABELA 2 – CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE CONTAMINANTES NAS AMOSTRAS DE CACHAÇA NÃO-ENVELHECIDA E CACHAÇA ENVELHECIDA, FILTRADAS COM DIFERENTES RESINAS DE TROCA IÔNICA.	59
TABELA 3 – CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE ÁLCOOL E CONGÊNERES NAS AMOSTRAS DE CACHAÇA NÃO-ENVELHECIDA E ENVELHECIDA, FILTRADAS COM DIFERENTES RESINAS DE TROCA IÔNICA.	63
TABELA 4 – COMPARAÇÃO ENTRE AMOSTRAS DE CACHAÇA NÃO-ENVELHECIDA E ENVELHECIDA QUANTO A CONTAMINANTES E COMPONENTES QUÍMICOS.	67
TABELA 5 – RESULTADOS DA ANÁLISE SENSORIAL DAS AMOSTRAS DE CACHAÇA BRANCA E CACHAÇA ENVELHECIDA FILTRADAS NAS DIFERENTES RESINAS DE TROCA IÔNICA, MÉDIAS DAS NOTAS USANDO ESCALA HEDÔNICA COM 7 NÍVEIS.	70

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 – PADRÕES DE IDENTIDADE E QUALIDADE DE CACHAÇA, REGULAMENTADAS PELA LEGISLAÇÃO BRASILEIRA.	30
QUADRO 2 – DESCRIÇÃO DAS FASES DA PESQUISA.....	46
QUADRO 3 – ESPECIFICAÇÃO DOS LOTES DE CACHAÇA UTILIZADOS NA PESQUISA.	48
QUADRO 4 – RESINAS AVALIADAS PARA FILTRAÇÃO DE CACHAÇA.	50

LISTA DE ABREVIATURAS

mg	- miligrama
µg	- micrograma
g	- grama
Kg	- quilograma
n.	- número
v.	- volume
L	- litro
ed.	- edição
Ed.	- Editor
et al.	- et alli
D.C.	- Depois de Cristo
pH	- potencial hidrogeniônico
INMETRO	- Instituto Nacional de Metrologia
IFOAM	- International Federation of Organic Movements
Mín.	- mínimo
Máx.	- máximo
FDA	- Food and Drug Administration
vol.	- volume (unidade de medida)
ITEP	- Instituto de Tecnologia de Pernambuco
UFPR	- Universidade Federal do Paraná
nm	- nanômetro
Test	- testemunha
SQ	- soma dos quadrados
QM	- quadrado médio
GL	- grau de liberdade
calc.	- calculado

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO DA LITERATURA	17
2.1	A CACHAÇA.....	17
2.1.1	<i>Aspectos históricos</i>	<i>17</i>
2.1.2	<i>Cenário Atual</i>	<i>19</i>
2.2	O PROCESSO DE PRODUÇÃO.....	20
2.2.1	<i>Matéria-prima</i>	<i>21</i>
2.2.2	<i>Preparo do caldo.....</i>	<i>22</i>
2.2.3	<i>Fermentação</i>	<i>23</i>
2.2.4	<i>Destilação</i>	<i>25</i>
2.2.5	<i>Envelhecimento.....</i>	<i>28</i>
2.3	QUALIDADE EM CACHAÇA.....	29
2.3.1	<i>Aspectos legais.....</i>	<i>29</i>
2.3.2	<i>Congêneres.....</i>	<i>32</i>
2.3.3	<i>Contaminantes.....</i>	<i>35</i>
2.3.4	<i>Aplicações da análise sensorial</i>	<i>39</i>
2.3.5	<i>Análise sensorial em cachaça.....</i>	<i>41</i>
2.4	MÉTODOS PARA REDUÇÃO DA CONTAMINAÇÃO.....	43
2.4.1	<i>Resinas de troca iônica</i>	<i>43</i>
3	MATERIAIS E MÉTODOS	46
3.1	FASES DO DESENVOLVIMENTO DA PESQUISA	46
3.2	EXECUÇÃO DOS TESTES.....	47
3.2.1	<i>Local de execução</i>	<i>47</i>
3.2.2	<i>Cachaça utilizada.....</i>	<i>47</i>
3.2.3	<i>Resinas de troca iônica</i>	<i>49</i>
3.2.4	<i>Estrutura de filtração</i>	<i>50</i>
3.2.5	<i>Procedimento de filtração e de amostragem.....</i>	<i>51</i>
3.2.6	<i>Parâmetros analisados.....</i>	<i>52</i>
3.3	ANÁLISE ESTATÍSTICA	55

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1	EFEITO DA FILTRAÇÃO COM RESINAS IÔNICAS SOBRE OS CONTAMINANTES DA CACHAÇA.....	57
4.2	EFEITO DA FILTRAÇÃO EM RESINAS IÔNICAS NA QUALIDADE FÍSICO- QUÍMICA DA CACHAÇA.....	62
4.3	EFEITO DA FILTRAÇÃO COM RESINAS IÔNICAS SOBRE A CACHAÇA NÃO-ENVELHECIDA E A CACHAÇA ENVELHECIDA.....	66
4.3.1	<i>Efeito nos parâmetros físico-químicos</i>	66
4.3.2	<i>Efeito nos atributos sensoriais.</i>	70
5	CONCLUSÕES	73
	REFERÊNCIAS.....	74
	ANEXOS	88

1 INTRODUÇÃO

As bebidas alcoólicas fazem parte da alimentação, da cultura e da história de diversas sociedades a milhares de anos. A bíblia contém inúmeras citações ao vinho e a cerveja era servida durante a construção das pirâmides no Egito. Mesmo para as bebidas destiladas, com história mais recente, há algumas “milenarios”, como a grappa e o brandy, cuja produção se iniciou no século XI e XII.

Se considerado tal contexto, a cachaça é uma bebida jovem, com apenas quinhentos anos de idade. Mas, é uma bebida cuja história se inicia com o nascimento do Brasil, onde a nação e bebida evoluíram juntas.

A cachaça é uma aguardente, um produto destilado, obtido a partir da cana-de-açúcar. Originária da Ásia, provavelmente da Índia, a cana chegou à Europa pelos mouros. Pelo Mediterrâneo entrou na Itália e logo foi plantada em Portugal. Da Europa, os portugueses a levaram para a Ilha da Madeira e, em seguida, à nova colônia na América.

Embora conhecendo a técnica de destilação e tendo cana-de-açúcar plantada em seu país, não há registros da produção de destilado de cana por portugueses em Portugal. A cana, o açúcar e a cachaça tinham seu destino traçado para as terras distantes.

No Brasil, o açúcar e a cachaça surgiram nas Capitânicas Hereditárias, e de lá passaram ao mundo, como produto brasileiro, criando uma identificação com o país e sua gente. O ciclo econômico oriundo da cana foi vital para o surgimento da nação brasileira e os produtos derivados da cana se destacam até hoje em nossa pauta de exportações. Porém, o passado imponente foi apagado para a cachaça. A bebida foi associada à escravidão e a problemas sociais. Com o tempo, a cachaça foi estigmatizada e sua importância histórica e econômica é pouco lembrada.

Entretanto, nos últimos anos, o preconceito vem sendo posto de lado e a cachaça de qualidade passou a ser um produto valorizado no Brasil e no exterior. Ainda assim, este processo de valorização não foi capaz de reverter os efeitos do longo tempo em que a bebida esteve no limbo. Se comparada com o uísque, a cachaça está defasada em tecnologia, pesquisa e literatura.

Um dos pontos cruciais na ampliação do mercado e na valorização do produto é a melhoria de qualidade. Apesar dos grandes investimentos do setor para

melhorar tecnologia e produto, persistem problemas básicos, como a presença de contaminantes na cachaça. A contaminação com cobre e carbamato de etila ilustra bem esta situação.

O cobre tem destaque na produção de bebidas destiladas, pois é sabido que destiladores construídos em cobre geram produtos de melhor qualidade quanto a aspectos físico-químicos e sensoriais. Porém, falhas nos processos de manutenção, limpeza do destilador bem como serpentinas do condensador construídas em cobre permitem o arraste deste metal para a cachaça. A bebida passa assim a oferecer risco para o consumo e a enfrentar restrições no mercado interno e, principalmente, para o mercado externo. Além disto, há reconhecida associação entre a presença de cobre e a formação de carbamato de etila, sério contaminante na produção de cachaça.

Buscando formas de minimizar o problema, ao invés de atuar na causa, melhorando seu processo de produção e evitando a presença do cobre, muitas vezes os produtores combatem o efeito, tentando remover o cobre da bebida. Para tanto, se valem, por exemplo, em processos de tratamento de água e efluentes industriais e escolhem dentre as inúmeras resinas de troca iônica existentes no mercado, quais serão empregadas na filtração e remoção de cobre.

Sem recomendações técnicas específicas para a cachaça, sem que haja regulamentação legal para este processo de filtração, a operação é julgada apenas pelo sucesso na remoção do cobre. Como as resinas, de fato, removem o cobre que contamina a cachaça, o processo é aprovado de modo empírico. Entretanto, não se conhecem os efeitos das resinas usadas sobre a qualidade da bebida e, ainda, se os parâmetros físico-químicos e os atributos sensoriais são alterados.

Por se tratar de produto sem padrões de qualidade ainda bem definidos, a cachaça filtrada é consumida sem que haja qualquer restrição pelo mercado. Um fato interessante é que o processo de filtração é citado em manuais, mas pouca informação é dada.

Este trabalho busca fazer uma avaliação dos efeitos da filtração com resinas iônicas sobre a qualidade da cachaça, em especial sobre contaminantes da bebida. Para isto, serão avaliados parâmetros físico-químicos e sensoriais da bebida após a filtração. Com isto, espera-se gerar informações que possam orientar produtores e técnicos sobre os melhores produtos e procedimentos para esta operação.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 A CACHAÇA¹

2.1.1 Aspectos históricos

Historicamente atribuem-se aos egípcios os primeiros indícios da produção de bebidas alcoólicas, as quais eram produzidas e utilizadas para a cura de doenças.

O nome dado ao produto fermentado era “*água-da-vida*”, *acquavite* em italiano, *eau-de-vie* em francês, *acqua ardens* em grego e *uisgebeatha* em gaélico (PATARO *et. al.*, 2002).

Na Grécia, detectaram-se registros da produção da *acqua ardens* (água ardente) no Tratado da Ciência escrito por Plínio, o Velho (23 a 79 D.C.), que relata o modo de coletar o vapor da resina de cedro, do bico de uma chaleira, com um pedaço de lã, dando origem ao *al kuhu* (ALMEIDA, 2008).

Com a expansão do Império Romano, a aguardente alcança o Oriente Médio, os Árabes desenvolvem os primeiros equipamentos para a destilação, similares aos utilizados atualmente. O destilado muda de nome (*al kuhu*) e passa a se chamar *al raga*, dando origem ao arak, bebida resultante de uma mistura de licores de anis.

Não há documentos escritos e informações precisas sobre a origem da cachaça, mas sabe-se que na América do Sul, os índios brasileiros já utilizavam bebidas alcoólicas antes da chegada dos portugueses. Sabe-se que os ameríndios desconheciam o processo de destilação e que as bebidas por eles usadas eram produzidas por fermentação de mostos de caju, mandioca, banana da terra, milho, ananás, batata, jenipapo e mel de abelha. Tal processo foi utilizado na ativação ou iniciação do processo de fermentação, consistindo, basicamente, na mastigação prévia dos frutos ou raízes usados como matéria-prima (CASCUDO, 1983; IHDE, 1984).

¹ Considerando a legislação vigente, a cachaça é uma aguardente de cana-de-açúcar. Nos casos omissos, se usa neste trabalho o termo aguardente, por ter caráter genérico.

Nos anos de 1533 e 1534, o colonizador português Martin Afonso de Souza e mais quatro sócios construíram três engenhos em São Vicente: o Engenho de São Jorge dos Erasmos, o Engenho da Madre de Deus e o Engenho de São João. Estes engenhos de açúcar teriam sido as primeiras indústrias do Brasil (CÂMARA, 2004).

No entanto, não há registros sobre qual teria sido o primeiro Engenho a produzir açúcar. Há afirmações pelas quais o São Jorge dos Erasmos foi o primeiro, mas, em outras, este aparece como o segundo ou mesmo que teria sido o terceiro. Entretanto, mesmo com tais conflitos de informação, é possível afirmar que desde as primeiras décadas a partir do descobrimento do Brasil fabricava-se aqui aguardente de cana-de-açúcar (LIMA, 1999).

Naquela época era fato comum Senhores de Engenho dar bebida alcoólica aos escravos junto à primeira refeição do dia, assim, garantiam mais resistência no trabalho nos canaviais. Logo, a bebida se transformou em um insumo importante nos engenhos, abrindo espaço para produção e consumo da aguardente. Ainda assim, pelas informações existentes não é possível definir se a produção se deu de modo acidental, com a fermentação de resíduos da elaboração do açúcar ou de uma batelada de melado, ou se foi feita de modo racional (OSHIRO; MACCARI, 2005).

De todo modo, logo os escravos começaram a destilar a bebida, batizada com o nome “cagaça”. A partir daí a produção prosperou no litoral do Rio de Janeiro, tornou-se até moeda corrente para a compra de escravos na África (GUIA OFICIAL DA CACHAÇA, 2005). Com o passar do tempo e aprimoramento da produção, a cachaça ganhou adeptos, passando a fazer parte da mesa do senhor de Engenho e das casas dos colonizadores portugueses (COMERCIO EXTERIOR, 2000).

Apesar da “democratização” do consumo, o contexto da produção de cachaça pouco se alterou desde o surgimento dos Engenhos até o fim da 2ª Guerra Mundial (1939-1945). Um cenário diferente do observado no caso do uísque, em particular a partir do século XIX, quando esta bebida começou sua trajetória no cenário nacional. Neste período ocorreu um aumento no consumo da bebida, os produtores de uísque ampliaram seu espaço no mercado mundial, e nesta época surgiram grandes destilarias, cuja fama e produção persistem até os dias atuais.

Segundo Bathgate (2003) para entender o que ocorreu neste momento com o uísque e relacionar com a produção de cachaça, passa a ser importante conhecer as mudanças ocorridas neste período:

- alteração na legislação e tributação em 1823, que levou a uma drástica redução na produção clandestina;
- surgimento do destilador contínuo (coluna de destilação) e da diferenciação entre o “uísque industrial” (*grain whisky*) e o “uísque artesanal” (*malt whisky*);
- origem do *blend*, mistura dos dois uísques, equilibrando preço e qualidade.

Durante este período áureo para o uísque, a produção e a comercialização de cachaça eram realizadas por engenhos de pequena capacidade, empresas rurais e familiares (MUTTON; MUTTON, 2005).

Somente a partir da metade do século XX, se observa um aumento na produção de cachaça no Brasil, com o crescimento das grandes destilarias e da expansão do mercado para a cachaça industrial.

2.1.2 Cenário Atual

A partir da metade do século XX, com uma defasagem de quase um século em relação ao uísque, a produção de cachaça passa a viver um novo momento, com um aumento na demanda e um crescente interesse pelo produto. Buscando consolidar esta fase de crescimento, ampliando a comercialização da cachaça, as empresas produtoras passaram a investir e ainda investem intensamente. Entre as áreas prioritárias se destacam o controle de qualidade e o marketing.

Os investimentos são importantes para o país, pois, apesar dos aspectos polêmicos associados à produção de bebidas alcoólicas, é importante lembrar a importância econômica e social do setor. Por exemplo, somente em Minas Gerais, Estado de maior tradição na produção de cachaça artesanal, são aproximadamente 8.500 estabelecimentos envolvidos com a produção da bebida e 600 marcas registradas (SEBRAE-MG, 2001).

O volume de aguardente de cana produzida anualmente no Brasil é algo em torno de 1,4 bilhão de litros sendo que a produção está concentrada em torno de 50% no Estado de São Paulo e 30% em Estados do Nordeste (Bahia, Pernambuco, Ceará e Paraíba). Embora Minas Gerais responda por apenas 8% da produção brasileira de cachaça, o Estado se destaca na produção de cachaça artesanal. Em

valores absolutos, a produção paranaense seria equivalente em volume à produção de Minas Gerais (SEBRAE-NA, 2008).

Segundo a ABRABE (2008), com o crescimento na produção e na competição pelo mercado interno e externo, os produtores têm buscado cada vez mais agregar valor ao produto, obter reconhecimento internacional e aumentar as exportações. As exportações representaram cerca de 1% da produção de 2002, embora cresçam em média 10% ao ano. Atualmente são exportados em torno de 15 milhões de litros e a exportação deve fechar a década superando o volume previsto de 42 milhões de litros, número ainda pequeno se comparado à produção, mas com enorme potencial a ser explorado, considerando-se as tendências e o já comprovado sucesso da bebida no mundo.

Entretanto, para ocupar um lugar de maior destaque no mercado mundial, a produção de cachaça deve superar alguns entraves. A padronização do produto, o controle de contaminantes como o carbamato de etila e os metais pesados, bem como a resolução de problemas ambientais como a queima da cana e o destino do vinhoto podem ser apontados como pontos integrantes de uma pauta mínima para o crescimento do setor.

2.2 O PROCESSO DE PRODUÇÃO

A Figura 1 mostra o fluxograma básico da produção de cachaça. O processo é um tanto quanto simples e pode ser resumido pelos seguintes estágios: preparo da matéria prima (corte da cana-de-açúcar, limpeza com separação das folhas; transporte e armazenamento dos colmos); extração do caldo da cana; fermentação do caldo; destilação do “vinho” fermentado e obtenção da cachaça. Este produto pode ser ainda armazenado em tonéis de aço inox ou envelhecido em tonéis de madeira (LIMA NETO; FRANCO, 1994).

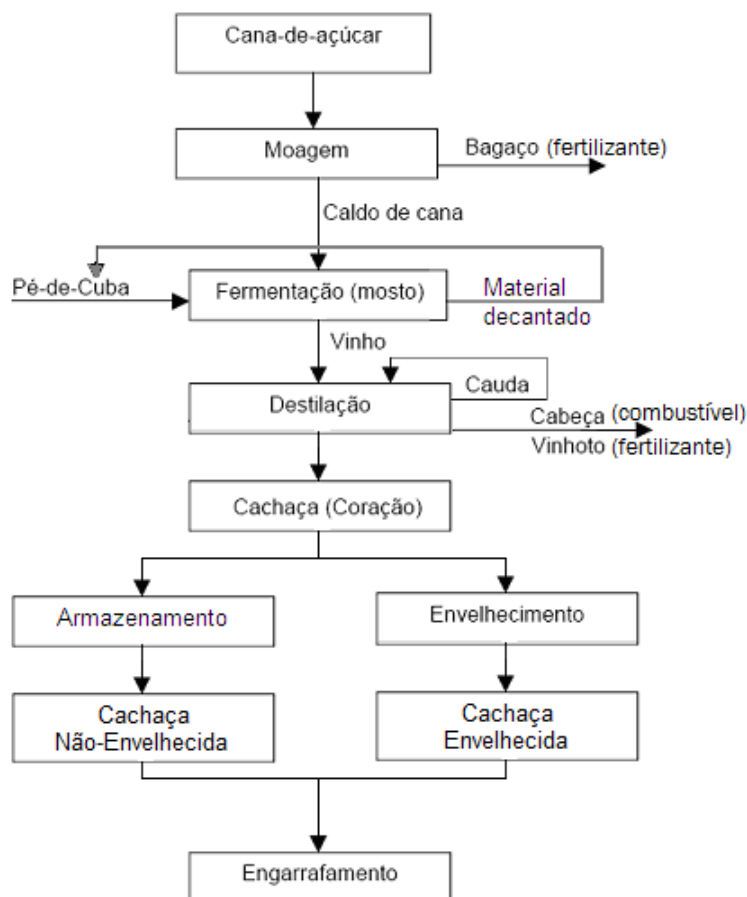


FIGURA 1 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CACHAÇA

2.2.1 Matéria-prima

A cana de açúcar (*Saccharum spp*) é cultivada em todo o mundo, visando diferentes aplicações. A cana é usada para a indústria, na produção de alimentos como o açúcar, o melado, o álcool potável e a cachaça, bem como na produção de combustível, caso do etanol. Além destas aplicações, a cana-de-açúcar é usada na alimentação animal. O Brasil é o maior produtor de cana, com uma área plantada de aproximadamente cinco milhões de hectares. O Estado de São Paulo se destaca como o maior produtor de cana no Brasil (ANDRADE, 2001).

A relação entre matéria-prima e qualidade do produto é um ponto pouco estudado na produção de cachaça. Porém, por analogia com bebidas como cerveja, vinho e uísque, é factível pensar na existência de uma forte relação entre a qualidade da cana-de-açúcar e da cachaça. Vários fatores são responsáveis pela melhoria da qualidade da matéria-prima, dentre eles: o planejamento agrícola,

controle de pragas e doenças, maturação, colheita, carregamento e transporte (YOKOYA, 1995).

Esta relação entre a qualidade da matéria-prima e a do produto pode ainda incluir a componente “processo de produção”. Além da maior qualidade do produto final, a qualidade da matéria-prima está envolvida diretamente com o desempenho das operações de extração, fermentação e destilação. Deste modo, matéria-prima de maior qualidade permitiria maiores rendimentos industriais (STUPIELLO, 1992b).

Para Clarke e Legendre (1999), em muitos sistemas de produção agrícola e industrial existe um conflito entre quantidade e qualidade, pois a produtividade tem precedência sobre a qualidade. Neste caso, destacam que a boa qualidade da matéria-prima favorece um processo rápido, com alto rendimento de produto. Porém, cabe lembrar que a situação inversa, quando do uso de matéria-prima de baixa qualidade, não só reduz a velocidade de processamento e a quantidade de produto, mas também afeta sensivelmente sua qualidade.

Assim, no processo de produção da cachaça é necessário lembrar que as características da cana afetam a qualidade da cachaça e é essencial ter informações detalhadas sobre o cultivo da matéria-prima. Este tema não faz parte da abordagem deste trabalho, mas é necessário destacar sua importância para a obtenção de cachaça de qualidade.

2.2.2 Preparo do caldo

Após a colheita, a cana de açúcar é levada para a moagem, etapa onde se faz a extração do caldo, com o auxílio das moendas. O caldo obtido, chamado por alguns de garapa, é constituído de água (65-75%), açúcares (11-18%), pequenas quantidades de substâncias nitrogenadas, ceras, lipídios, pectinas, materiais corantes e sais minerais. Seu pH é pouco ácido (4,8-6,0), o que favorece o desenvolvimento de microrganismos (SCHWAN; CASTRO, 2001).

Os compostos orgânicos não-açúcares são constituídos de substâncias nitrogenadas (proteínas, aminoácidos, etc.), gorduras, ceras, pectinas, ácidos (málico, succínico, etc.), e de matérias corantes (clorofila, sacaretina e antocianina). Os compostos inorgânicos, representados pelas cinzas, têm como componentes

principais: sílica, potássio, fósforo, cálcio, sódio, magnésio, enxofre, ferro, alumínio, cloro e outros (STUPIELLO, 1987).

Após a moagem da cana, o caldo passa por um processo de limpeza, com o uso de sistemas de filtração e decantação. Opcionalmente, a concentração de açúcares pode ser ajustada para um maior controle do processo de fermentação. O caldo limpo e diluído passa a ser chamado de mosto, estando pronto para a adição do fermento (LIMA, 2001).

2.2.3 Fermentação

A fermentação é a segunda etapa do processo, mas tem papel fundamental na produção de cachaça artesanal. A fermentação na produção de cachaça é um processo relativamente rápido, se comparado com outras bebidas, como o vinho e a cerveja. A duração média de um processo fermentativo é de 24 horas. Em geral, a fermentação é conduzida pelo sistema de bateladas, com o aproveitamento do fermento nas várias bateladas subseqüentes (PATARO *et al.*, 2002).

Nessa etapa, os açúcares presentes no mosto são transformados em etanol, gás carbônico e água por microrganismos, os fermentos. Na produção de cachaça, o fermento é constituído por leveduras, principalmente *Saccharomyces cerevisiae*.

Dentre os metabólitos secretados pelas leveduras, o etanol é o principal composto, produzido em maior quantidade (SILVA, 2003). Além de álcool, é normal que uma parte dos açúcares seja convertida em outros produtos, em menor quantidade, que por isto são denominados componentes secundários. Estes incluem glicerol, ácidos orgânicos (como succínico, acético, láctico, butírico, etc.), álcoois superiores (amílico, isoamílico, butírico, isobutírico, propílico e isopropílico), aldeídos, ésteres, entre outros compostos voláteis (JANZANTTI, 2004).

Os componentes secundários são responsáveis tanto pela qualidade quanto pelos defeitos do produto (NAGATO *et al.*, 2001). A definição de quais componentes secundários e das quantidades presentes depende da qualidade do mosto e da fermentação. Assim, em uma boa fermentação, as leveduras transformam os açúcares do mosto, em álcool etílico, gás carbônico e pequenas quantidades de glicerol e ácido succínico, entre outros compostos. Porém, no caso de contaminação

da fermentação, os açúcares podem gerar ácidos carboxílicos (acético, butírico, fórmico e láctico), aldeídos e ésteres indesejáveis (YOKOYA, 1995).

Não só a presença de contaminantes, mas a própria condução do processo pode afetar a qualidade da cachaça e o rendimento do processo. No caso da temperatura de fermentação, a faixa ótima encontra-se entre 25 e 30 °C (JONES; PAMMENT; GREENFIELD, 1981; WATSON, 1987). Temperaturas maiores afetariam o processo, pois a reprodução de células pode ocorrer até 38 °C e inibição da multiplicação a 40 °C e na presença de 8 a 9 % v/v de etanol. (STUPIELLO; HORII, 1981). Entretanto, na produção de cachaça, Alves (1994) questiona tais valores, ressaltando que estes não se aplicam às regiões tropicais, onde a temperatura no processo facilmente supera 40 °C. Temperaturas mais elevadas poderiam favorecer contaminações, alterando a qualidade do produto.

A composição química do mosto é outro aspecto importante na produção de cachaça. Para Ribeiro *et al.* (1987), células de leveduras apresentam necessidades nutricionais diferenciadas durante o processo de fermentação alcoólica. Assim, a disponibilidade de nutrientes influenciaria a multiplicação e o crescimento celular, bem como a eficiência da transformação de açúcar em álcool.

O nitrogênio, devido à sua importância para as leveduras, é considerado um elemento essencial para a multiplicação e crescimento do fermento. Este nutriente entra como constituinte de várias substâncias orgânicas encontradas nas leveduras, como os aminoácidos, proteínas, enzimas, pirimidinas, purinas, pigmentos respiratórios (citocromos), lecitina, vitaminas e cefalina (WHITE, 1954).

A presença de nitrogênio no mosto pode ser associada à composição do caldo ou à suplementação do mosto com compostos nitrogenados. No entanto, apesar da necessidade de nitrogênio, quando uréia ou sulfato de amônio é adicionado diretamente ao mosto, a assimilação pela levedura não é imediata (PINOTTI, 1991). A disponibilidade de nutrientes bem como sua assimilação pelo fermento são importantes, pois, podem favorecer a multiplicação de microrganismos contaminantes ou levar a ocorrência de reações indesejadas, com a formação de compostos prejudiciais à qualidade da cachaça.

Este aspecto da composição do caldo e disponibilidade de nutrientes está diretamente associado à formação de carbamato de etila. Estudos sobre a presença de compostos nitrogenados na produção de bebidas destiladas, incluindo a cachaça, mostram que tais compostos podem estar presentes até no produto final

(POLASTRO *et al.*, 2001). Tal informação é relevante quando se considera a participação dos compostos nitrogenados na formação do carbamato de etila, permitindo deduzir que a formação deste contaminante pode ocorrer até mesmo no produto pronto para consumo.

2.2.4 Destilação

Após a fermentação, o mosto de cana passa a ser chamado vinho, que é composto de água e álcool etílico, em maiores proporções, e dos compostos denominados “secundários”, substâncias responsáveis pelo sabor e aroma das aguardentes (LIMA, 1983). A destilação é realizada para concentrar o álcool e os compostos secundários, definindo em grande parte a composição química da cachaça, conferindo qualidade ao produto final (OSHIRO; MACCARI, 2005).

Os vinhos são constituídos de etanol, água e congêneres, como ácidos, alcoóis, ésteres, compostos carbonilos, acetais, fenóis, hidrocarbonetos, compostos nitrogenados, compostos sulfurados e açúcar. Na destilação estes compostos serão concentrados, atingindo valores que não só caracterizam a bebida, como ainda a qualificam (SUOMALAINEN; LEHTONEN, 1979).

Para Guymon (1974) a otimização das condições da operação de destilação é fundamental na obtenção de bebida de boa qualidade, pois a destilação além de separar, selecionar e concentrar pelo uso do calor os componentes do vinho, ainda promove algumas reações químicas induzidas pelo calor. Assim, a destilação pode aumentar ou diminuir a concentração dos componentes voláteis do vinho e ainda originar novos componentes no destilado.

A destilação é um processo termodinâmico de separação de frações voláteis de uma solução. Para tanto, tem como base a solubilidade e o ponto de ebulição, específicos dos componentes minoritários voláteis nas frações majoritárias de vapor de água e etanol (LÉAUTÉ, 1990).

A destilação na produção de cachaça emprega basicamente dois tipos de equipamento, de materiais diferentes, o alambique de cobre (processo artesanal) e a coluna de destilação (processo industrial) (STUPIELLO, 1992a).

O efeito do material de constituição do destilador sobre a qualidade da cachaça foi avaliado por Cardoso (2003). Para tanto, a destilação foi conduzida em colunas de vidro recheadas com cobre, aço inox, alumínio e porcelana. Os resultados mostraram que o material de composição do destilador alterou as características químicas e sensoriais do destilado, sendo o aço inox o que mais se assemelha ao cobre. Porém, em estudo comparando a destilação em destilador de aço inox com outro, de cobre, Nascimento, F. R. *et al.* (1998) detectaram diferenças significativas na concentração de compostos aromáticos, com maior qualidade para o produto obtido em destilador de cobre.

Quanto ao tipo de equipamento, apesar de possuir limitações técnicas, o alambique de cobre é mais usado do que a coluna de destilação. A coluna de destilação permite melhor separação de compostos como água, álcool, aldeídos, ésteres, álcoois superiores etc, e maior rendimento do processo. Entretanto, seu alto custo faz com que seja usada apenas em grandes indústrias, sendo por isto responsável pela maior parte da cachaça produzida no Brasil. Entretanto, o alambique gera produtos de maior qualidade, sendo mais usado na produção artesanal (STUPIELLO, 1992a).

Apesar de estar presente na maior parte das unidades produtoras e de gerar cachaça de qualidade superior, o alambique de cobre exige cuidados para seu uso. A confecção do equipamento em cobre pode gerar contaminação da bebida, por arraste de metal para a cachaça, fenômeno já analisado em trabalhos como os de Faria (1989); Lima-Neto *et al* (1994) e Nascimento, F. R *et al* (1998).

Além dos riscos à saúde, a contaminação por cobre pode gerar outros problemas na cachaça, como a geração de carbamato de etila. O papel do cobre como catalisador da formação de carbamato de etila é apontado por diversos estudos, como em Aresta, Boscolo e Franco (2001); Andrade-Sobrinho *et al.* (2002); Lelis (2006). Entretanto, dados de Barcelos *et al.* (2007) e Andrade-Sobrinho (2009) não mostram este mesmo comportamento.

Apesar de possuir menos recursos tecnológicos e do risco da contaminação, o alambique de cobre é o mais usado não apenas pelos citados efeitos sobre qualidade da cachaça, mas também pelo custo de aquisição e facilidade de operação. A forma de operação é um dos pontos vitais no uso do equipamento, pois o alambique pode ser operado de modo a gerar produtos de melhor qualidade, através da destilação lenta e do fracionamento ou corte do destilado (NICOL, 2003).

O fracionamento pode ser feito com base em diversos fatores, como volume total da fração coletada, associado à concentração de álcool e às propriedades sensoriais de cada fração. Estas frações são tradicionalmente denominadas de: cabeça, coração e cauda, possuindo graduação alcoólica (% v/v) aproximada de 78%, 57% e 27% de álcool, respectivamente (NASCIMENTO, F. R. *et al.*, 1998).

Cabe lembrar que o fracionamento do destilado apresenta limitações, em virtude da complexidade da destilação, associada à composição química do vinho e às características do processo. Yokoya (1995) destaca que o comportamento dos componentes secundários durante a destilação depende de suas propriedades termodinâmicas. Assim, os diversos compostos secundários no vinho podem ser agrupados em três categorias:

- a) compostos mais voláteis que o álcool, representados por ésteres e muitos aldeídos, são mais freqüentes na fração “cabeça”;
- b) compostos menos voláteis que o álcool, representados por compostos fenólicos e muitos ácidos orgânicos, são mais abundantes na fração “cauda”;
- c) compostos mais voláteis que o álcool nas soluções alcoólicas de baixa concentração e menos voláteis nas soluções alcoólicas concentradas.

Deste modo, tem-se uma operação influenciada por inúmeros fatores e variáveis operacionais. Isto confere particularidades a cada processo, unidade produtora e, conseqüentemente, a cada produto. Esta diversidade é potencializada por inovações, fatores que vem sendo pesquisados. Este é o caso da bidestilação ou dupla destilação.

A bidestilação é aplicada em algumas unidades produtoras de cachaça, as quais tomam o processo de produção do uísque como referência. Na produção de uísque esta prática é padrão para o processo, pois melhora a qualidade do produto. Isto foi ratificado por Bizelli *et al.* (2000), ao estudarem a influência da dupla destilação nos teores de acidez total e cobre na cachaça. Os pesquisadores observaram significativa redução na concentração de cobre e na acidez.

Bruno *et al.* (2007), ao estudar a influência do processo de destilação e da composição do destilador na formação de carbamato de etila em aguardente de cana-de-açúcar, observou que existe relação entre a concentração do carbamato de etila, a geometria do destilador e o processo de destilação.

2.2.5 Envelhecimento

A cachaça recém-destilada possui características sensoriais peculiares, sendo considerada uma bebida agressiva. O armazenamento do produto, tanto em recipientes de madeira quanto de aço inox, permite transformações Cardello e Faria (2000) que melhoram sua aceitação pelo consumidor (OSHIRO; MACCARI, 2005). Este período de armazenamento é denominado também de envelhecimento, uma das fases mais importantes na produção de destilados. Nesta etapa, a cachaça adquire atributos de aroma e sabor, característicos de bebida de maior qualidade (MOSEDALE; PUECH, 1998; BOZA, 1999).

A maturação convencional de bebidas destiladas em barris ou tonéis de madeira envolve um sistema complexo de transformações físicas, químicas e sensoriais. São reações complexas, como a mistura e o equilíbrio das frações água-etanol com os compostos secundários da bebida; reações químicas e interações físico-químicas entre os componentes da bebida e aqueles provenientes da madeira; e trocas gasosas entre a bebida e o ambiente externo aos recipientes de acondicionamento (NISHIMURA *et al.*, 1989).

Estas características são originadas através de diversas reações que ocasionam mudanças físicas, químicas e sensoriais do produto. Segundo Reazin (1981), durante a maturação da bebida são formados congêneres responsáveis por tais mudanças. Esses congêneres são originados de reações entre os constituintes do destilado; da interação entre o etanol e a madeira e da extração de componentes da madeira. Ainda segundo os mesmos autores as alterações químicas que ocorrem durante o envelhecimento consistem especialmente em reações de esterificação e de oxidação, onde:

- alcoóis reagindo com oxigênio formam aldeídos;
- aldeídos em contato com oxigênio formam ácidos;
- ácidos em contato com oxigênio originam ésteres.

Dentre estes compostos, os ésteres são responsáveis pelo aroma agradável da bebida. O acetato de etila é o principal éster encontrado na bebida envelhecida, porém outros ésteres estão presentes em concentrações que variam em função da extensão das reações de transesterificação (NYKÄNEN; NYKÄNEN, 1983).

Em estudo realizado por Cardello e Faria (2000), as amostras de aguardente envelhecida tiveram melhor aceitação do que aquelas não envelhecidas. Além disso, com o decorrer do tempo de envelhecimento, novas características sensoriais foram desenvolvidas, como aroma e sabor de madeira, doçura, aroma de baunilha, coloração amarela e a diminuição significativa da agressividade e do aroma e sabor alcoólico (CARDELLO; FARIA, 1998).

Muitas reações químicas ocorrem durante o envelhecimento da aguardente em carvalho. A oxidação e a esterificação de alcoóis geram aldeídos e ésteres, respectivamente. Para Reazin (1981) e Litchev (1989), reações de oxidação de aldeídos a ácidos, assim como reações de degradação da lignina por etanólise, geram produtos responsáveis por aroma e sabor agradáveis e característicos.

Durante este período de armazenamento não ocorrem somente reações favoráveis. Lelis (2006) observou formação de carbamato de etila em cachaça quando armazenada em tonéis de madeira. Estas reações ocorrem mesmo quando o destilado é armazenado em garrafas de vidro, onde um processo fotoquímico está envolvido na formação de carbamato de etila (BATTAGLIA; CONACHER; PAGE, 1990).

2.3 QUALIDADE EM CACHAÇA

2.3.1 Aspectos legais

Muitos são os termos utilizados para denominar a bebida brasileira, alguns dizem cachaça, outros falam aguardente ou pinga entre outros. No entanto, no dia 29 de junho de 2005 foi regulamentada a Instrução Normativa nº13 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, sendo então aprovado o “Regulamento Técnico para Fixação dos Padrões de Identidade e Qualidade para Aguardente de Cana e para Cachaça” (BRASIL, 2005a).

Este regulamento separa a bebida em duas categorias: aguardente e cachaça:

- Aguardente: “É a bebida com graduação alcoólica de 38% vol. (trinta e oito por cento em volume) a 54% vol. (cinquenta e quatro por cento em volume) a 20°C (vinte graus Celsius), obtida do destilado alcoólico simples de cana-de-açúcar ou pela destilação do mosto fermentado de cana-de-açúcar, podendo ser adicionada de açúcares até 6g/L (seis gramas por litro), expressos em sacarose”.

- Cachaça: “É a denominação típica e exclusiva da aguardente de cana produzida no Brasil, com graduação alcoólica de 38% vol. (trinta e oito por cento em volume) a 48% vol. (quarenta e oito por cento em volume) a 20° C (vinte graus Celsius), obtida pela destilação do mosto fermentado de cana-de-açúcar com características sensoriais peculiares, podendo ser adicionada de açúcares até 6g/L (seis gramas por litro), expressos em sacarose”.

No âmbito legal, a qualidade da cachaça foi regulamentada pela Instrução Normativa Nº13, de 29 de junho de 2005 (BRASIL, 2005a) e pelo Decreto Federal nº. 2314, de 04 de setembro de 1997, que dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas (BRASIL, 1997). No Quadro 1, são mostrados os padrões de identidade e qualidade da cachaça, regulamentados pela mesma Instrução Normativa Nº13 de 29 de junho de 2005.

Componente	Unidade	Limite	
		Min.	Máx.
Graduação alcoólica		38 ^o GL	48 ^o GL
Acidez Volátil, expressa em ácido acético	mg/100mL de álcool anidro	-	150
Ésteres Totais, expresso em acetato de etila	mg/100mL de álcool anidro	-	200
Aldeídos, em acetaldeído	mg/100mL de álcool anidro	-	30
Soma de Furfural e Hidroximetilfurfural	mg/100mL de álcool anidro	-	5
Soma de alcoóis superiores	mg/100mL de álcool anidro	-	360
Coeficiente de congêneres*	mg/100mL de álcool anidro	200	650
Contaminantes			
Álcool Metílico	mg/100mL de álcool anidro		20
Carbamato de etila	µg/L		150
Acroleína (2-propenal)	mg/100mL de álcool anidro		5,0
Álcool sec-butílico (2-butanol)	mg/100mL de álcool anidro		10,0
Álcool n-butílico (1-butanol)	mg/100mL de álcool anidro		3,0
Cobre	mg/L		5,0
Chumbo	µg/L		200
Arsênio	µg/L		200

*Congêneres: Acidez Volátil, Ésteres, Aldeídos, Furfural e Alcoóis Superiores

FONTE: BRASIL (2005).

QUADRO 1 – PADRÕES DE IDENTIDADE E QUALIDADE DE CACHAÇA, REGULAMENTADAS PELA LEGISLAÇÃO BRASILEIRA.

Nos últimos anos, o setor de produção de cachaça foi um dos que mais investiu em controle de qualidade, marketing e prospecção de mercado (nacional e internacional). Estas ações são desenvolvidas para minimizar o preconceito que há em relação à bebida (ABRABE, 2008).

Em relação ao citado Decreto nº. 2314, a Instrução Normativa introduziu novos compostos entre os padrões de identidade e qualidade de cachaça. São componentes considerados contaminantes na cachaça, como o carbamato de etila, o arsênio, a acroleína, o álcool sec-butílico e o álcool n-butílico. O prazo máximo para adequação e controle dos contaminantes da cachaça foi estipulado em três anos a partir da data de publicação da Instrução Normativa Nº 13, com exceção do carbamato de etila, que foi de cinco anos.

A ampliação dos parâmetros legais segue uma tendência de maior exigência quanto à qualidade, acompanhando o observando nos mercados interno e externo de bebidas. Porém, de acordo com Cardello e Faria (1998), estudos sobre a qualidade da aguardente de cana-de-açúcar são limitados, se comparados aos existentes para outras bebidas tradicionais.

Esta situação pode ser explicada pelo preconceito vigente em relação à bebida, pelo caráter exclusivo da produção, visto ser bebida típica do Brasil e pelo predomínio de pequenas empresas na produção, fato observado até pouco tempo atrás. Para Silva (2003), o controle de qualidade e a própria qualidade da cachaça somente serão aprimorados se a indústria conhecer o processo e o produto, sem mitos e crendices, ou seja, produzir com tecnologia, sobretudo com uma consciência ampla de qualidade entre todos os membros do sistema de produção.

Apesar de haver legislação sobre o tema, parâmetros de qualidade para cachaça ainda são escassos, uma vez que a legislação em vigor pouco rege sobre este atributo, impondo limites para garantia da saúde pública, e que pouco ou nada se referem à qualidade global do produto (RIBEIRO; HORII, 1998).

2.3.2 Congêneres

Durante o processo de fermentação alcoólica os açúcares do caldo de cana se desdobram e ocorre a formação de dois produtos principais: álcool etílico e dióxido de carbono. Na produção de cachaça, a concentração de álcool aumenta com a fermentação, enquanto isto, o gás carbônico é liberado para a atmosfera. Assim, o líquido fermentado tende a ter maiores concentrações de água e de álcool (compostos principais ou primários).

Porém, há também formação de pequenas quantidades de outros componentes, os quais recebem a denominação de produtos secundários da fermentação alcoólica ou congêneres. A legislação brasileira define a concentração mínima e máxima tolerada para os principais congêneres, abordados abaixo.

2.3.2.1 Acidez

Os ácidos orgânicos voláteis são os mais comuns em bebidas destiladas, sendo o ácido acético o mais abundante (ROSE, 1977). Ribeiro e Prado-Filho (1997) mostram que durante o decorrer da destilação as primeiras porções do destilado possuem acidez elevada, diminuindo na parte intermediária, voltando a se elevar na parte final, dados anteriormente relatados por Lafon (1964) e Boza (1996).

Desta forma, verifica-se a importância da acidez na qualidade da aguardente de cana devido ao seu importante papel no sabor e no aroma da bebida.

2.3.2.2 Aldeídos

São compostos muito voláteis, formados durante a fermentação e responsáveis pelo flavour das bebidas. Os aldeídos com até 8 átomos de carbono tem odor penetrante, muitas vezes enjoativo e indesejáveis em bebidas destiladas.

Podem ser formados pela redução de ácidos graxos, mas são formados exclusivamente na fermentação alcoólica (PIGGOTT, 1989).

O principal aldeído formado na fermentação alcoólica é o acetadeído (RIGOTT, 1989; PIGGOTT, 1989). Segundo Nikanen e Nikanem (1991) este composto representa 90% da concentração total de aldeídos em uísque, rum e conhaque. Em cachaça o acetaldeído não representa grande problema, pois, segundo estudo de Stupiello (1992a) 71% das bebidas analisadas continha teores relativamente baixos, inferiores ao estabelecido na legislação.

2.3.2.3 Ésteres

Os ésteres constituem a maior classe de compostos aromáticos em bebidas alcoólicas. Os éteres mais comuns encontrados são: formato de etila (sabor artificial de rum), acetato de n-pentila (aroma de banana), acetato de octila (laranja), butirato de etila (abacaxi) e butirato de pentila (abricó) (HART; SCHUETZ, 1983).

Os ésteres são produzidos durante a fermentação pelas leveduras e também durante o envelhecimento pela esterificação de ácidos graxos com etanol, sendo o acetato de etila o componente majoritário deste grupo (FARIA *et al.*, 2003) e responsável pelo odor agradável das bebidas envelhecidas (LITCHEV, 1989).

A concentração final de ésteres depende da quantidade de álcoois e acetil-CoAs produzidos pela levedura. Uma vez que a acetil-CoA e o etanol são o ácido e o álcool mais abundantes presentes na fermentação, o acetato de etila é normalmente o éster presente em maior quantidade (PIGGOTT; PATERSON, 1989).

A formação de ésteres pós- fermentação alcoólica, via reação química direta entre álcoois e ácidos também ocorre porém em escala bem menor. Desta forma, durante o processo de envelhecimento da bebida ocorre a formação de ésteres, porém mais lentamente e em menor extensão. (NYKÄNEN; NYKÄNEN, 1991).

Segundo Cardello e Faria (1997), Puech (1983) e Souza e Del Mastro (2000), durante a maturação de bebidas destiladas normalmente ocorre uma diminuição do pH e das concentrações de álcool metílico e de álcool etílico, enquanto que há um aumento da acidez, da cor e das concentrações de ésteres como o acetato de etila, de aldeído acético, de acetona e dos compostos fenólicos (taninos).

Em trabalho realizado por Miranda *et al.* (2008), que estudaram o perfil físico químico de aguardente no processo de envelhecimento por 390 dias, verificaram que a aguardente envelhecida apresentou maior concentração de ésteres, sendo que a concentração deste composto praticamente triplicou durante o período.

2.3.2.4 Furfural e Hidroximetil-furfural

O furfural e o hidroximetil-furfural são resultantes da pirogenação de cetoses e hexoses durante o aquecimento do vinho na destilação (LEHNINGER, 1990). Seu teor varia em função do conteúdo desse material no vinho e da intensidade da aplicação do fogo para destilar. O envelhecimento tende a aumentar a concentração de furfural, devido à extração e modificações dos componentes da madeira (SINGLETON, 1995; LIMA, 1992). Apesar da elevada toxidez, estes compostos não representam grandes problemas devido a serem encontrados em quantidades muito baixas em cachaça (CHERUBIN, 1998).

2.3.2.5 Alcoóis Superiores

Os alcoóis superiores são importantes na formação de aroma e sabor da cachaça, mas causam efeito negativo sobre a qualidade da bebida. Sua formação é influenciada pelas condições do meio de fermentação, pela quantidade e viabilidade do inóculo, da temperatura e do teor alcoólico final do vinho. Para Etievant (1991) sua formação está diretamente ligada a temperatura de fermentação. O aumento na temperatura de fermentação ocasionará aumento na concentração total de alcoóis (BARDI *et al.* 1997). Webb e Kepner (1961) estudaram a formação de alcoóis superiores por diferentes leveduras e relataram diferenças principalmente quanto aos teores de álcool n-propílico.

O teor de alcoóis superiores no produto final é variável dependendo do equipamento e do processo de destilação, tendendo a aumentar em até oito vezes o seu teor no destilado em comparação ao do vinho (LÉAUTÉ, 1990).

2.3.3 Contaminantes

Apesar de vários compostos considerados contaminantes serem detectados na cachaça ou constarem na legislação sobre a bebida, é importante destacar como componentes o cobre e o carbamato de etila. As condições de produção de cachaça e a relação entre estes dois componentes químicos tornam importante seu estudo e sua determinação nas cachaças comercializadas.

2.3.3.1 Cobre

O cobre é um metal essencial para plantas e animais. Nos seres humanos, encontra-se distribuído praticamente em todo organismo em diferentes concentrações, sendo que, uma das principais atividades biológicas do cobre é a sua participação como co-fator de múltiplos sistemas enzimáticos.

Este micronutriente é necessário para: o crescimento, mecanismos imunológicos de defesa, resistência óssea, maturação das células vermelhas e brancas, transporte de ferro, metabolismo da glicose e colesterol, contratilidade miocárdica e desenvolvimento cerebral (COZZOLINO, 2007).

Ainda segundo este mesmo autor, o conteúdo total de cobre no organismo de um adulto saudável varia de 100 a 150mg, a maior parte encontra-se no fígado, que junto com os músculos e ossos contém de 50 a 75% do total do cobre corpóreo.

Mesmo sendo um nutriente importante em diversos sistemas enzimáticos vitais ao metabolismo humano, a quantidade ingerida pode acarretar em sérios problemas de saúde.

A mais conhecida enfermidade decorrente dos distúrbios do metabolismo do cobre é a degeneração hepato-lenticular ou doença de Wilson que, à primeira vista parece tratar-se de um caso de hipercupremia. Os sintomas apresentados são: peso do lado direito do corpo (dilatação da cápsula do fígado), dores ao correr e andar (alterações musculares), mudança na cor da pele para amarela (alteração da função bioquímica do fígado), e tremores fortes nos dedos (alterações nervosas) (SARGENTELLI *et al.*, 1996).

A intoxicação com cobre pode ainda ser associada à epilepsia, ao melanoma e à artrite reumatóide, por exemplo, provocando alterações generalizadas e aumentando a concentração de cobre no sangue, em casos que podem ser considerados como hipercupremia (SARGENTELLI *et al.*, 1996).

A lei brasileira considera o cobre um contaminante da cachaça, definindo seu limite máximo, em 5 mg/L (Quadro 1). Em outros países a legislação não tolera mais que 2 mg/L de cobre nos destilados alcoólicos (CARDOSO *et al.*, 2003). A presença de elevadas concentrações de cobre em bebidas pode ser prejudicial à saúde humana (MOSHA *et al.*, 1996).

A presença do cobre na produção de cachaça está associada ao processo de destilação, pois é o elemento de construção dos alambiques. O cobre oxidado ou “azinhavre”, $[\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2]$, forma depósito nas paredes dos alambiques. Durante a destilação, esse composto seria dissolvido e arrastado pelos vapores alcoólicos ácidos, contaminando a cachaça (LIMA NETO *et al.*, 1994).

Boza e Horii (2000), ao estudarem a influência do grau alcoólico e da acidez na qualidade da aguardente de cana detectaram que a forma de condução tem grande participação na concentração de cobre no produto final.

Como citado, Faria (1989); Lima-Neto *et al.* (1994); Nascimento, F. R *et al.* (1998); estão entre os diversos autores que estudaram a presença de cobre em cachaça, embora haja uma vasta lista de trabalhos com dados da contaminação de cachaça por cobre. LIMA-NETO *et al.* (1994) analisaram 73 amostras e encontraram teores que variaram de “não-detectado” a 14,3 mg/L. Trabalhando com um número muito maior de amostras (511), Vargas e Glória (1995) concluíram que cerca de um terço das amostras (32,9%) não atendeu à legislação vigente, sendo encontrado um teor máximo de cobre na ordem de 26 mg/L.

Além do efeito adverso direto à saúde humana, vários estudos têm indicado que o cobre está associado à formação de outros compostos como o carbamato de etila que são potencialmente carcinogênicos.

Estudos como os de Aresta, Boscolo, Franco (2001); Lelis (2006), entre outros, têm indicado que o cobre está relacionado à formação do carbamato de etila, embora existam trabalhos que questionem tal relação (BARCELOS *et al.*, 2007; ANDRADE-SOBRINHO, 2009). De todo modo, considerando o exposto, os teores de cobre devem ser minimizados na cachaça para garantir qualidade ao produto, proteger o consumidor e prevenir a formação de outras substâncias indesejáveis.

2.3.3.2 Carbamato de etila

O carbamato de etila (uretana), é o éster do ácido carbâmico, tem fórmula molecular $\text{H}_2\text{NCOOC}_2\text{H}_5$, apresenta-se na forma de cristal incolor, inodoro, de sabor salino refrescante e levemente amargo, tem ponto de fusão entre 48 e 50°C, e ponto de ebulição entre 182 e 184°C, com peso molecular de 89,09 (MERCK, 2001).

Em geral, o carbamato é produzido industrialmente a partir do fosfogênio, da uréia ou da cianamida. A principal forma de produção de carbamato de etila para fins comerciais é da reação entre a uréia e o etanol (ARESTA, BOSCOLO, FRANCO, 2001).

Este composto é conhecido devido ao seu potencial carcinogênico em animais em testes de laboratório, o que significa que ele pode ser considerado como potencial carcinogênico para o homem (BATTAGLIA; CONACHER; PAGE, 1990; NOVAES, 1996; NAGATO *et al.*, 2003).

Nos últimos anos, várias pesquisas vêm sendo realizadas para elucidar as causas da formação do carbamato de etila nas bebidas, principalmente no uísque e no vinho, com o objetivo de controlar seu aparecimento no processo produtivo. O Canadá foi o primeiro país a ter legislação específica sobre o assunto, tornando-se um referencial para os Estados Unidos e a União Européia.

No Brasil, apesar de trabalhos como os de Novaes (1996) sugerirem limites para a ingestão de carbamato de etila (0,3 µg/Kg de peso corpóreo), o tema só foi transformado em lei no ano de 2005, mais de 20 anos depois de levantado pelos canadenses. Fato inexplicável, se considerada a importância do Brasil como um dos maiores produtores de bebidas destiladas do mundo.

A importância de leis e de estudos sobre níveis de ocorrência de carbamato de etila em cachaça se deve a aspectos de saúde pública, economia e mercado. A presença em quantidades superiores a 150µg/L constitui uma barreira para exportações do produto para Europa e América do Norte (ANDRADE-SOBRINHO *et al.*, 2002).

Os primeiros estudos sobre a formação de carbamato em bebidas destiladas se iniciaram ao final do século XX, nos anos 80. Riffkin *et al.* (1989) estudaram a formação de carbamato de etila durante a destilação de uísques. As destilações foram realizadas em alambique feito totalmente em cobre e em destilador feito

totalmente em vidro e verificaram que a formação de carbamato de etila ocorreu somente quando a destilação foi realizada em presença de cobre.

A formação de carbamato de etila pode ocorrer antes, durante e após a etapa de destilação pela reação do etanol com alguns compostos nitrogenados. Nagato *et al* (2003) completam que o produto fermentado aquecido, como em bebidas destiladas, tem seu nível de carbamato de etila aumentado ainda mais. Isto acontece em dependência da concentração dos reagentes, temperatura, pH, luz e tempo de armazenamento.

Os primeiros trabalhos sobre carbamato de etila em bebidas destiladas realizados no Brasil datam dos anos 90, com um aumento sensível na pesquisa na década seguinte. Os estudos realizados com cachaça tiveram como meta quantificar o carbamato de etila no produto e entender os seus mecanismos de formação.

Este é o caso da pesquisa de Andrade - Sobrinho *et al.* (2002), que analisou a ocorrência de carbamato de etila em diferentes bebidas destiladas, incluindo a cachaça. Os autores observaram que a concentração de carbamato de etila na cachaça foi dependente do estado de origem do produto, do método de destilação, da coloração da garrafa e do tempo de envelhecimento. Os dados mostram concordância com os publicados por Riffikin *et al* (1989) sobre a formação de carbamato de etila em uísque. O aumento dos níveis naturais de carbamato de etila ocorreu apenas quando o cobre esteve presente durante e após a destilação e esta foi dependente do tempo, quanto maior o tempo de armazenamento, maior a formação de carbamato de etila. No fermentado destilado em equipamento de vidro não ocorreu formação significativa de carbamato de etila, ficando abaixo de 5 µg/L.

Barcelos *et al.* (2007) estudaram a cachaça produzida em diferentes regiões do estado de Minas Gerais e detectaram que das três regiões estudadas apenas duas possuíam carbamato de etila dentro dos limites estabelecidos pela legislação. Analisando as médias dos dados, a região com maior nível de carbamato, acima do limite legal, teve a cachaça com o menor teor de cobre.

Vários fatores ainda requerem pesquisas para elucidar as reações que geram o carbamato de etila a partir de precursores nitrogenados em bebidas destiladas e a regra dos íons metálicos (cobre, e outros) (ARESTA; BOSCOLO.; FRANCO, 2001). A remoção destes precursores, compostos nitrogenados e cobre, pode ser uma alternativa para entender os mecanismos envolvidos e ainda minimizar o problema.

2.3.3.3 Metanol

O metanol é um composto naturalmente presente em bebidas alcoólicas, porém em quantidades inferiores aos demais componentes. Sua concentração aumenta acentuadamente quando se incorpora ao mosto em fermentação polpa ou suco de frutas (GLICKSMAN, 1969).

Segundo Windholsz (1976) a presença de metanol em cachaça é indesejável pois, sua ingestão mesmo que em pequenas quantidades pode causar cegueira e até mesmo a morte.

2.3.3.4 Acroleína

A acroleína é ocasionada pela desidratação do glicerol durante o processo de destilação e sua presença é indesejável em cachaça devido ao seu odor pungente (GUTIERREZ, 1993). Em estudo realizado por Nascimento *et al* (1997a) foi detectado acroleína em quantidades que variaram de 0,067mg/100mL de álcool anidro em uísque, 0,094mg/100mL em aguardentes comerciais e 0,364mg/100mL em aguardentes artesanais.

2.3.4 Aplicações da análise sensorial

Com o tempo a análise sensorial se tornou uma ferramenta importante para a indústria. Seu uso mostra grandes vantagens, mas, para a obtenção de dados confiáveis, requer criteriosa aplicação dos métodos e capacitação técnica dos envolvidos. Comparativamente, a análise sensorial fornece dados em grande parte equivalentes aos obtidos pelos outros métodos de análise. A maior vantagem é a capacidade de se avaliar de forma direta a resposta do consumidor. Apresenta, entretanto, outros custos e cuidados distintos das demais análises, pois há despesas com provadores e com preparo das amostras para degustação, entre outras (WATTS *et al*, 1992; ANZALDÚA-MORALES, 1994).

A análise sensorial é aplicável em vários setores e atividades, atuando como um suporte técnico para as áreas de pesquisa, controle de qualidade, industrialização e comercialização de diversos tipos de produtos alimentícios e não-alimentícios (SCRIBAN, 1985; EGGERT, 1989; WATTS *et al*, 1992). Seu campo de atuação envolve:

- Seleção e avaliação de matérias-primas;
- Desenvolvimento e melhoria de produtos;
- Controle da qualidade geral;
- Fornecer subsídios para estabelecer prazo de validade;
- Detecção de alteração nos produtos durante o processamento;
- Avaliação da aceitabilidade e preferência do produto, perante os concorrentes;
- Auxiliar na redução de custos do produto final.

A análise sensorial pode ser usada na indústria de alimentos, com objetivos específicos, como os destacados por Dutcosky (1995):

- Avaliação da preferência do consumidor: neste caso há uma comparação de duas amostras quanto à preferência do consumidor. É necessário um grande número de julgadores, com no mínimo 50 respostas para preferência e 100 respostas independentes para aceitabilidade. O número ideal de julgadores para conclusões confiáveis é de 1000 ou mais julgadores. É recomendado que os julgadores sejam não-treinados, para representar o perfil da população testada;
- Determinação do grau ou nível da qualidade: Para esta tarefa são necessários julgadores selecionados e treinados. Eles farão uma avaliação comparativa da diferença sensorial entre dois produtos, empregando ainda uma escala absoluta, para localizar e quantificar a diferença.
- Testes de preferência e diferença: são usados na pesquisa de desenvolvimento de produtos, onde há maior número de amostras para serem comparadas. Neste caso é adequado contar com uma equipe de no mínimo 20 julgadores treinados. Os resultados dos testes podem fornecer estimativa sobre a resposta do consumidor, além de uma indicação quanto às diferenças significativas entre as amostras;

- Detecção de uma diferença / análise descritiva de um produto: esta atividade requer uma equipe altamente treinada, mesmo com um pequeno número de julgadores. São necessários no mínimo oito julgadores, mas, pode-se trabalhar até com uma equipe de cinco membros. A redução do número de participantes requer um número adequado de repetições, mantendo-se o grau de precisão.

Os métodos sensoriais podem ser agrupados em duas categorias básicas, os analíticos e os afetivos, cada uma dessas categorias tendo objetivos e aplicações distintas. Os métodos sensoriais analíticos empregam julgadores treinados, podendo medir e descrever objetivamente as qualidades do produto. Já nos métodos sensoriais afetivos são consideradas as preferências e opiniões pessoais do avaliador, podendo-se determinar assim a aceitabilidade do produto (COSTELL & DURAN 1981; GATCHALIAN, 1981; GOULD & GOULD, 1993).

Admitindo-se que a qualidade sensorial depende tanto dos estímulos procedentes do alimento quanto das condições do indivíduo (fisiológicas, psicológicas e sociológicas), deve-se ter atenção na forma de apresentação e degustação do produto. Por se tratar de bebida alcoólica, a cachaça afeta a análise do julgador já durante o julgamento. Trata-se de uma bebida com propriedades e significados distintos dos alimentos tradicionais.

Não há ainda muitos estudos sobre avaliação sensorial de cachaça. Há diversos dados de análises de parâmetros físico-químicos, obtidos através de medidas instrumentais. Entretanto, são poucos os trabalhos que correlacionam as determinações analíticas com medidas sensoriais. Tal fato pode ser encarado como uma limitação, pois, apesar das análises instrumentais possibilitarem medidas objetivas e precisas, mostram alto custo e muitas vezes não fornecem informações equivalentes às obtidas pela avaliação sensorial (GOULD & GOULD, 1993).

2.3.5 Análise sensorial em cachaça

Por se tratar de bebida alcoólica, associada em sua origem à escravidão, há um grande preconceito quanto à produção, comercialização e pesquisa em cachaça. O que dizer então da análise sensorial deste produto, situação em que se torna difícil lembrar que se trata de uma disciplina, do uso racional dos sentidos como

ciência e tecnologia. Uma definição técnica é estabelecida pela norma NBR 12806 (ABNT, 1993):

"Análise Sensorial é a disciplina científica usada para evocar, medir, analisar e interpretar reações das características dos alimentos e materiais como são percebidos pelos sentidos da visão, olfato, gosto, tato e audição".

A análise sensorial é, muitas vezes, confundida com degustação. A degustação é uma avaliação subjetiva, realizada por consumidores. A degustação na maioria das vezes só reflete a sensação (boa ou ruim) que um determinado produto desperta aos sentidos do provador, sem que haja coleta de informações ou forma de sistematizá-las.

Na análise sensorial propriamente dita, há um conjunto de termos, conceitos e procedimentos, garantindo dados e informações criteriosas. Trabalhos como os de Piggott (1995) e Ferreira *et al.* (2000) e permitem a aplicação da análise sensorial em diferentes tipos de produto, incluindo bebidas. Porém, no caso da cachaça, não há uma publicação específica sobre o tema análise sensorial de cachaça, definindo normas e procedimentos. Cabe destacar trabalhos como os de Furtado (1995), buscando correlacionar parâmetros químicos e sensoriais em sua pesquisa com cachaça. Este contexto indica o estado incipiente do tema no setor.

Como comparação, é possível avaliar o estado da arte da análise sensorial do uísque, a qual possui inúmeros trabalhos publicados, com descritores padronizados, inclusive, já associados a compostos químicos. Podem ser considerados como clássicos os trabalhos de Lee *et al.* (2001) e Aylott (2003), os quais listam dezenas de descritores para aroma e sabor.

O aroma e o sabor da cachaça são determinados pela quantidade de produtos secundários, originados na fermentação, que passam para o destilado. Dentre esses compostos estão ésteres e aldeídos, compostos fenólicos e ácidos orgânicos e álcoois amílico, butílico, propílico e outros. Estes compostos diferenciam a qualidade de bebidas destiladas, como o uísque (AYLOTT, 2003).

Apesar da falta de normas e procedimentos para a análise sensorial de cachaça, muitos trabalhos usam testes sensoriais como ferramenta para avaliar os efeitos de diferentes processos sobre a qualidade do produto. Como exemplo, cita-se os trabalhos de Faria *et al.* (1995); Cardello e Faria (2000 e 1997) e Miranda *et al.* (2008), avaliando a qualidade sensorial da cachaça no envelhecimento.

2.4 MÉTODOS PARA REDUÇÃO DA CONTAMINAÇÃO

No Brasil, a utilização de equipamentos e insumos para a produção de bebidas, como o caso das resinas, é regulamentada pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária, harmonizada com outras regulamentações, como as do Mercosul, Mercado Comum Europeu e Estados Unidos da América (FDA) (FREIRE et. al., 1998).

2.4.1 *Resinas de troca iônica*

As primeiras resinas trocadoras de íons foram desenvolvidas por volta de 1935, apresentando propriedades trocadoras e sendo bastante insolúveis.

A troca iônica é a troca de íons de mesmo sinal entre uma solução e um corpo sólido muito insolúvel, em contato com ela. O sólido, trocador de íons, deve conter seus próprios íons para que a troca se processe com rapidez e na extensão suficiente para ter interesse prático. O sólido deve ter uma estrutura molecular aberta, permeável, de modo que os íons e as moléculas da solução possam mover-se para dentro e para fora da estrutura. Estes trocadores de íons são polímeros de natureza complexa (VOGEL, 2002).

Ainda segundo Vogel (2002), as exigências para uma resina ser utilizada em processos de separação/purificação são:

1. ser suficientemente reticulada para que a sua solubilidade seja desprezível;
2. ser suficientemente hidrofílica para permitir a difusão dos íons por meio da estrutura;
3. conter um número suficiente de grupos trocadores de íons acessíveis e deve ser quimicamente estável;
4. quando inchadas (hidratadas), devem ser mais densas que a água.

Segundo Nascimento, M.R.L (1998), existem várias substâncias que possuem propriedades trocadoras de íons. O trocador iônico pode ser definido como um

material que contém uma matriz na qual são fortemente fixados íons de carga positiva ou negativa. Se um trocador M^+A^- é colocado em uma solução aquosa que contenha íons B^+ , ocorrerá uma reação de troca como apresentado a seguir na Figura 2.

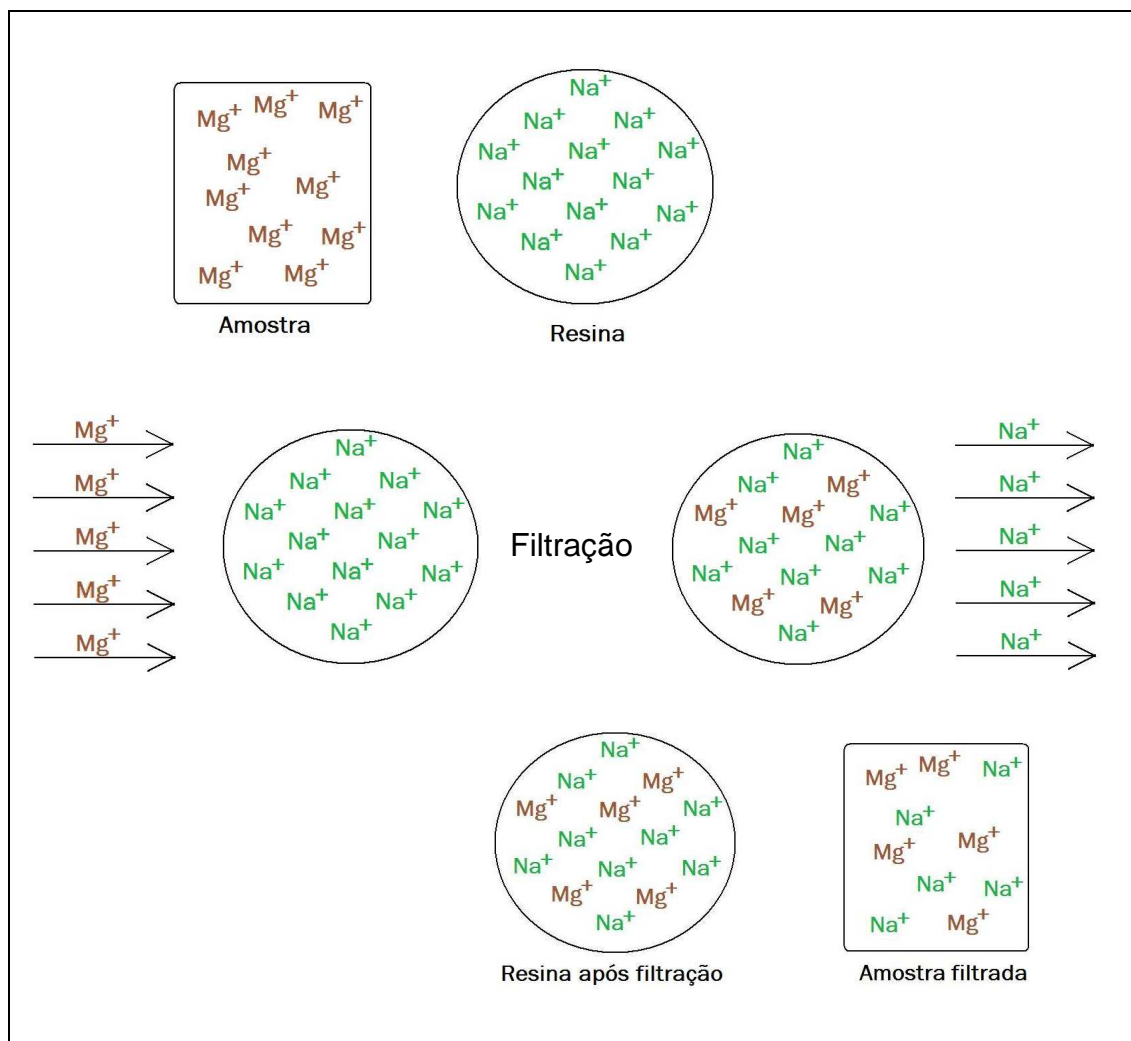


FIGURA 2 – REPRESENTAÇÃO DA FILTRAÇÃO COM RESINAS IÔNICAS.

Uma variedade de substâncias orgânicas e inorgânicas são utilizadas como trocadores de íons. Neste contexto pode-se citar o trabalho de Lima *et al.* (2006) que para reduzir os teores de cobre de cachaça, fez uso de carvão ativado e constatou eficiência neste método utilizado.

Produtos como proteínas, celulose, carvão, argila comum e vários minerais contém íons móveis que podem ser trocados com outros íons quando estão em solução (KHYM, 1974).

O material de troca iônica pode ser classificado como trocadores de cátions, trocadores de ânions ou trocadores de íons quelantes. As resinas trocadoras de cátions ou ânions mais comuns são feitas de polímeros de estireno-divinilbenzeno entrecruzado (GRIMSHAW; HARLAND 1975).

O grupo funcional mais comumente usado como trocador de cátions é o grupo sulfônico, já a amina quaternária é utilizada como trocadora de ânions.

Os trocadores de íons podem ser considerados como ácidos bases ou sais insolúveis. As resinas de troca iônica fortemente básica interagem com espécies aniônicas fortes e fracas. Da mesma forma, as resinas de troca catiônica fortemente ácida interagem com espécies catiônicas fortes e fracas.

As resinas de troca iônica são ferramentas bastante utilizadas em diversas áreas como em processos de purificação, tratamento de água, tratamento de efluentes, aplicações agrícolas bem como na indústria de alimentos e bebidas.

Em trabalho realizado por Ribeiro e Prado-Filho (1997) para remoção de cobre em brandies com diferentes tempos de envelhecimento utilizando diferentes resinas trocadoras de íons, a resina catiônica nas formas sódica e hidroxílica removeu eficientemente o cobre do brandy novo. Entretanto, não se obteve o mesmo resultado quando resinas aniônicas foram utilizadas.

No caso específico de cachaça existem trabalhos sobre este tema datado da década de 70. Neste caso, pode-se citar Oliveira (1970) que estudou a remoção do cobre da aguardente de cana-de-açúcar com resinas catiônicas.

Segundo Oliveira (1970) e Ribeiro e Prado-Filho (1997), apesar das resinas trocadoras de íons serem eficientes na remoção de cobre das bebidas alcoólicas, elas removem também compostos secundários, levando a uma descaracterização das bebidas.

Mais recentemente, Santos (2009), realizou estudo para remoção de íons cobre de cachaça, para isso, utilizou carvão ativo e resinas de troca de íons e observou que as resinas são mais eficientes para esta finalidade. Ainda neste estudo, o autor pode constatar que entre as resinas uma foi mais eficiente para remoção deste composto da bebida.

Existem também trabalhos mais regionais como no caso de Bruno *et al.* (2003), que utilizou resinas catiônicas para remoção do carbamato de etila em cachaças fluminenses. Este mesmo autor publicou um estudo sobre a influência da destilação na formação de carbamato de etila em cachaças produzidas no Rio de

Janeiro. No entanto, este trabalho foi realizado com bebidas recém destiladas, ou seja, não passavam pelo período de armazenamento em tonéis de madeira (BRUNO *et al.*, 2007).

Como o período de envelhecimento da cachaça, por lei, não é inferior a um ano (BRASIL, 2005a) e sabendo que segundo Riffkin *et al.*, 1989 e Lelis, 2006, a formação de carbamato de etila pode ocorrer durante o período de armazenamento, torna-se importante o estudo sobre a remoção deste composto após esta etapa do processo de produção da bebida.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Fases do desenvolvimento da pesquisa

A pesquisa foi desenvolvida em diversas fases e locais, sendo possível agrupar as fases em função dos locais onde foram realizadas as atividades. O Quadro 2 permite melhor visualizar as fases da pesquisa.

Local	Descrição da ação
Agroecológica Marumbi	<ul style="list-style-type: none"> • Seleção das cachaças utilizadas nos ensaios; • Preparo das amostras compostas; • Realização dos ensaios da pesquisa; • Coleta de amostras.
Universidade Federal do Paraná	<ul style="list-style-type: none"> • Realização de análises físico-químicas e sensoriais preliminares, para seleção de tonéis; • Realização de análises de monitoramento do processo de filtração; • Realização de análises sensoriais nas amostras obtidas na filtração.
Instituto de Tecnologia de Pernambuco	<ul style="list-style-type: none"> • Realização de análises físico-químicas de qualidade específicas para cachaça.
Escritório	<ul style="list-style-type: none"> • Análise e interpretação dos dados • Redação da dissertação

QUADRO 2 – DESCRIÇÃO DAS FASES DA PESQUISA.

3.2 Execução dos testes

3.2.1 *Local de execução*

As etapas de seleção das cachaças, preparo dos lotes, preparo das resinas, e filtração das amostras, foram realizadas nas instalações industriais da empresa Agroecológica Marumbi, produtora da Cachaça Porto Morretes. A empresa está localizada no município de Morretes, Litoral do Estado do Paraná, tradicional produtor de cachaça.

A empresa foi selecionada em função de suas características. Trata-se de um alambique de porte médio, com capacidade para produzir 100.000 litros/ano. Como a empresa já possui certificação orgânica (ECOCERT e IFOAM) e certificação de conformidade (INMETRO) dispõe de ferramentas para controle de processo e de qualidade, com eficiente sistema de rastreabilidade de toda sua produção.

Isto permitiu o controle necessário ao estudo científico e tornou possível selecionar dentre os produtos da empresa lotes de cachaça com as características desejadas de qualidade, uniformidade (padronização) e tempo de envelhecimento.

As análises físico-químicas foram realizadas no Laboratório de Toxicologia do Instituto Tecnológico de Pernambuco (ITEP). O Laboratório do ITEP é acreditado pelo INMETRO e reconhecido como referência para análises oficiais de bebidas. Na pesquisa se mostrou necessário realizar testes preliminares, para seleção de lotes e ajuste da estrutura de filtração. Neste caso, análises de controle foram realizadas no Laboratório de Tecnologia de Produtos Agrícolas da Universidade Federal do Paraná. Este laboratório da UFPR possui experiência na pesquisa de cachaça, bem como estrutura para a realização de análises sensoriais de bebidas.

3.2.2 *Cachaça utilizada*

Os testes foram realizados com dois diferentes produtos comerciais (cachaças) da empresa Agroecológica Marumbi, a cachaça não-envelhecida e a

cachaça envelhecida. Os produtos da empresa são considerados como reserva ou Premium, com preço superior ao praticado para aguardentes ou marcas de cachaça populares. Isto torna interessante a adoção de tecnologia do processo, favorecendo o apoio da empresa à pesquisa executada.

Foram empregados nos testes amostras de dois lotes comerciais de cada produto. O uso de produtos e lotes diferentes teve como objetivo avaliar a eficácia da resina em situações variadas. No Quadro 03 são apresentados os lotes de cachaça que foram utilizados nesta pesquisa.

No processo de produção adotado pela empresa, a cachaça não-envelhecida é armazenada em tanques confeccionados em aço inoxidável. Antes da coleta das amostras, a cachaça destes tanques foi homogeneizada através de movimentação com bomba elétrica, durante 4 horas.

Cachaça (produto)	Lote (código)	Safra	Característica
Cachaça não envelhecida	NÃO-ENVELHECIDA1 NÃO-ENVELHECIDA2	2008	Cachaça produzida na safra 2008, armazenada em tanques de aço inox com capacidade para 35.000 litros.
Cachaça envelhecida	ENVELHECIDA1 ENVELHECIDA2	2005	Cachaça produzida na safra 2005, armazenada em tonéis de carvalho de 200 litros, pelo período de 3 anos.

QUADRO 3 – ESPECIFICAÇÃO DOS LOTES DE CACHAÇA UTILIZADOS NA PESQUISA.

Após esta operação, foram coletados 40 litros de cachaça, armazenados em recipientes de vidro, identificados e vedados, mantidos em local ao abrigo da luz e da temperatura, até o momento da filtração.

Para produzir a cachaça envelhecida, a Agroecológica Marumbi possui 220 tonéis de carvalho americano usados no envelhecimento de cachaça, depositados em duas adegas. Para se obter a amostra da cachaça envelhecida foi realizado um estudo dos dados de cada adega e dos tonéis de envelhecimento da empresa.

A empresa disponibilizou dados de cada tonel (época de produção e volume de cachaça armazenada), bem como as análises físico-químicas de cada safra. Com base nestes dados foram pré-selecionados 25 tonéis de cachaça da safra 2005, envelhecidos por cerca de três anos. A análise da cachaça não-envelhecida, safra 2005, foi realizada na época de sua produção e os dados são apresentados na Tabela 1.

TABELA 1 – ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DA CACHAÇA DA SAFRA 2005, ANTES DO ENVELHECIMENTO.

Parâmetro	Resultado
Grau Alcoólico Real (%)	55,1
Acidez Volátil (mg de ácido acético/100mL de álcool anidro)	21,7
Ésteres (mg de acetato de etila /100mL de álcool anidro)	40,0
Aldeídos (mg de acetaldeído/100mL de álcool anidro)	15,0
Cobre mg/L	3,9
Álcool Metílico (mg de ácido acético/100mL de álcool anidro)	Não detectado
Furfural (mg/100mL de álcool anidro)	Não detectado

Foram coletadas alíquotas de 700 mL de cada tonel, colocadas em garrafas de vidro. Estas garrafas foram levadas ao Laboratório de Tecnologia de Produtos Agrícolas, para análise de cor e análise sensorial (visual, olfativa e gustativa), sendo selecionados 10 toneis. Os toneis foram então separados em dois grupos, buscando homogeneidade de cor e atributos sensoriais.

Cada grupo constituiu um lote comercial de cachaça envelhecida. Foi coletada uma amostra de oito litros de cada tonel, totalizando 40 litros de cachaça de cada lote. Depois de homogeneizada, as amostras foram armazenadas em condições similares às adotadas para as amostras de cachaça não-envelhecida.

3.2.3 Resinas de troca iônica

Considerando o objetivo do trabalho de analisar a tecnologia da filtração adotada no meio empresarial, o processo de seleção das resinas incluiu uma consulta aos principais fornecedores, identificando quais as resinas mais compradas pelos produtores de cachaça. Após uma primeira coleta de informações, a lista de resinas foi avaliada quanto à disponibilidade, características de cada resina e seu uso em pesquisas anteriores. Isto permitiu definir fornecedor, marca e tipo de resina para a pesquisa.

Deste modo, foram avaliadas duas resinas diferentes classificadas como “fortes”, uma resina aniônica e uma resina catiônica (Anexo 1). Como cada uma destas resinas possui regenerantes diferentes, o estudo empregou quatro resinas com características distintas (Quadro 4).

Resina	Marca	Produto	Grupo Funcional	Ciclo/Regenerante	Resinas
Aniônica	Dowex	Dowex Marathon A	Quaternário de amina	Hidróxido	R-OH-
				Cloreto	R-Cl-
Catiônica	Dowex	Dowex Marathon C	Ácido Sulfônico	Ácido	R-H+
				Sódio	R-Na+

QUADRO 4 – RESINAS AVALIADAS PARA FILTRAÇÃO DE CACHAÇA.

3.2.4 Estrutura de filtração

Por se tratar de pesquisa de campo, eminentemente aplicada, o processo de filtração foi projetado para ter escala industrial. O dimensionamento da estrutura de filtração para este trabalho teve em conta a rotina de produção da empresa Agroecológica Marumbi. O sistema de filtração selecionado foi um sistema padrão, comercializado pelo próprio fornecedor da resina, sendo de uso comum em processos de filtração de bebidas, incluindo cachaça.

A opção de aquisição do sistema junto ao fornecedor das resinas teve como objetivo simular o processo adotado nas unidades industriais. Por isto, a escolha e o dimensionamento do filtro tiveram como critérios as necessidades da pesquisa, a operação em escala representativa do processo e o uso do equipamento na filtração de cachaça. Seguindo recomendações do fornecedor e do fabricante da resina foi selecionado um sistema simples, uma estrutura de PVC (policloreto de vinila), fixada por suporte metálico. Neste sistema, a resina é carregada manualmente, no corpo do filtro, um recipiente de PVC (Figura 3).



FIGURA 3 - FILTROS USADOS COM RESINAS IÔNICAS.

As variáveis operacionais adotadas no processo de filtração foram informadas pelo fornecedor do equipamento/resinas, sendo adotadas como padrão para todas as filtrações. Seguindo recomendações do fabricante, o filtro foi carregado com quantidade de resina determinada para o modelo, 1 litro de resina/carga. A vazão do filtro foi padronizada em 25 litros/hora.

Foram adquiridos quatro filtros para uso nesta pesquisa, um para cada tipo de resina iônica. Cada filtro foi conectado a dois depósitos de 20 litros, um para receber a amostra para filtração e outro para receber a amostra já filtrada.

3.2.5 Procedimento de filtração e de amostragem

Preparo das resinas: as resinas foram carregadas nos filtros, lavadas com água deionizada, até se obter pH constante, e em seguida enxaguadas com a cachaça de cada lote. O enxágüe se deu através da filtração de 10 litros de cachaça, durante um tempo de 30 minutos. Somente após a lavagem e o enxágüe foi feita a filtração das amostras para a pesquisa. Após a primeira filtração, antes de filtrar novo lote, a resina era novamente lavada e enxaguada.

Filtração: a filtração foi realizada em duas etapas. As amostras de 40 litros de cachaça de cada lote foram subdivididas em duas frações de 20 litros, chamadas de Alíquota 01 e Alíquota 02. Na primeira etapa foram filtradas as frações da Alíquota 1 de todos os lotes, sendo coletados 10 litros de cachaça. Após a primeira etapa, a carga de resina foi substituída por uma carga nova para a segunda etapa, quando foi filtrada então a Alíquota 02, conforme a Figura 4.

Preparo das amostras filtradas: após as filtrações, as amostras das duas Alíquotas foram misturadas dando origem a uma amostra composta, com um volume total de 20 litros, a qual foi empregada nas análises especificadas. O processo de filtração foi repetido para cada lote de produto, tendo dois lotes de cachaça não-envelhecida e dois lotes de cachaça envelhecida, como consta no Quadro 3. Uma sendo enviada para análise no ITEP e outra para o Laboratório de Tecnologia de Produtos Agrícolas da UFPR, para análises físico-químicas e também a análise sensorial.

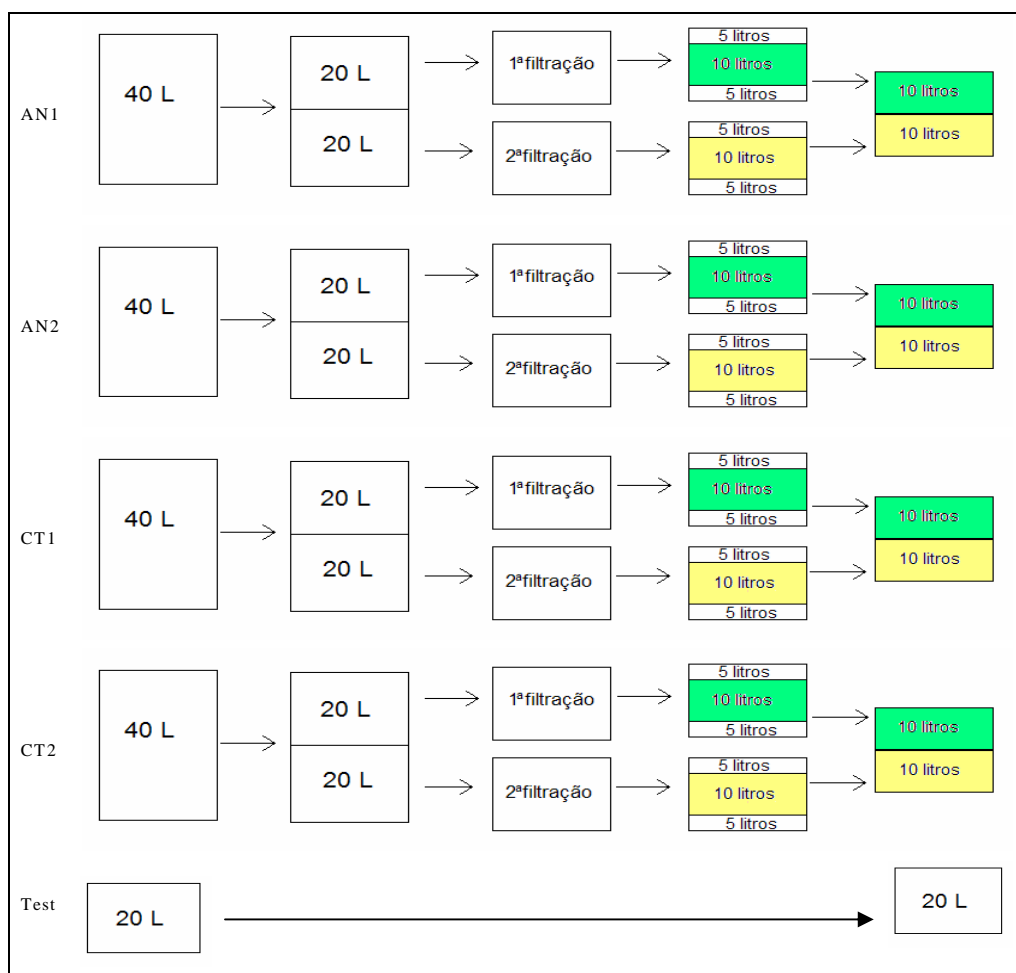


FIGURA 4 - ESQUEMA DA OPERAÇÃO DE COLETA DE CACHAÇA PARA A FILTRAÇÃO COM RESINAS IÔNICAS

3.2.6 Parâmetros analisados

A filtração com resinas iônicas pode remover não apenas contaminantes, mas também afetar outras características da bebida. Deste modo, foi necessário caracterizar as amostras antes e depois do processo de filtração. Para tanto foram realizadas análises físico-químicas e sensoriais das amostras.

Como citado anteriormente, tendo em vista a especificidade das análises, estas foram realizadas em locais diferentes, como apresentado na sequência.

3.2.6.1 Universidade Federal do Paraná

Análises consideradas mais simples ou que exigiram resultados em menor tempo, como na seleção de tonéis, foram realizadas no Laboratório de Tecnologia de Produtos Agrícolas, avaliando os parâmetros físico-químicos e sensoriais.

Análises físico-químicas:

- a) Graduação alcoólica: foi determinada através de densitometria, com leitura direta em alcoômetro de precisão, com certificado de calibração do INMETRO.
- b) Condutividade: as análises de condutividade foram realizadas com condutímetro portátil microprocessado digital, marca HANNA.
- c) Cor: as análises de cor foram realizadas utilizando espectrofotômetro FEMTO 700 Plus e a leitura de absorbância feita a 430nm (Reazin, 1981).
- d) pH: foi utilizado pHmetro digital marca MICRONAL B474.

Análises sensoriais:

Além das análises físico-químicas, foram realizadas análises sensoriais das amostras de cachaça. A análise sensorial teve como finalidade determinar o efeito da filtração sobre a qualidade da bebida, se a filtração afetou o padrão da cachaça destinada ao mercado consumidor nacional. Assim, foram usados julgadores não-treinados, buscando analogia com o consumidor de cachaça reserva ou Premium.

Em função dos objetivos do projeto foram aplicados testes de diferença, sendo utilizado teste de escala hedônica, com sete níveis Ferreira *et al.*, (2000), avaliando a cachaça não-envelhecida e a cachaça envelhecida, comparando o produto filtrado e o não filtrado.

Considerando a alta graduação alcoólica da bebida (39%), o número de amostras para serem julgadas, e as grandes diferenças entre os produtos, a avaliação das cachaças foi feita separadamente. Assim, foi realizado um painel de avaliação para a cachaça não-envelhecida e outro painel para a cachaça envelhecida. Em cada painel foi considerado com 50 pessoas o número mínimo de julgadores.

Preparo das amostras

Cerca de dois dias antes de serem apresentadas aos julgadores foi determinada a graduação alcoólica das cachaças filtradas. A cachaça não-envelhecida estava com a graduação alcoólica de 52^oGL enquanto que a cachaça envelhecida estava com 48^oGL. Para servir as amostras aos julgadores buscando padronização e adequação ao padrão de mercado, a graduação alcoólica dos dois produtos foi corrigida para 39% (v/v) de álcool através da adição de água deionizada. As amostras padronizadas foram armazenadas em garrafas de vidro até o momento da avaliação.

Serviço das amostras

As amostras de cachaça foram servidas em copos de acetato, descartáveis, em forma de taça, todos identificados com códigos de três dígitos. Cada taça tinha capacidade para 40 mL e recebeu 30 mL de amostra a uma temperatura de aproximadamente 20^oC. As taças eram colocadas em bandejas descartáveis e servidas juntamente com uma ficha para preenchimento (Figura 5).

A avaliação foi feita em bancada, usando ambiente com luz natural, buscando uma análise em condições usuais de consumo da bebida.

NOME: _____ DATA: _____ BANDEJA N°: _____															
Avalie cada uma das amostras codificadas e use a escala abaixo para indicar o quanto você gostou ou desgostou de cada amostra.															
<p>Notas</p> <p>7 - Gostei muitíssimo</p> <p>6 - Gostei muito</p> <p>5 - Gostei</p> <p>4 - Não gostei/ nem desgostei</p> <p>3 - Desgostei</p> <p>2 - Desgostei muito</p> <p>1 - Desgostei muitíssimo</p>	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <thead> <tr> <th style="padding: 5px;">Amostra (código do copinho)</th> <th style="padding: 5px;">Valor (nota)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>_____</td><td>_____</td></tr> <tr><td>_____</td><td>_____</td></tr> <tr><td>_____</td><td>_____</td></tr> <tr><td>_____</td><td>_____</td></tr> <tr><td>_____</td><td>_____</td></tr> <tr><td>_____</td><td>_____</td></tr> </tbody> </table>	Amostra (código do copinho)	Valor (nota)	_____	_____	_____	_____	_____	_____	_____	_____	_____	_____	_____	_____
Amostra (código do copinho)	Valor (nota)														
_____	_____														
_____	_____														
_____	_____														
_____	_____														
_____	_____														
_____	_____														

FIGURA 5 - MODELO DE FICHA USADA NA ANÁLISE SENSORIAL DA CACHAÇA.

3.2.6.2 Instituto de Tecnologia de Pernambuco (ITEP)

Já no Laboratório de Toxicologia do ITEP foram realizadas todas as análises exigidas pela Instrução Normativa nº. 13 de 29 de junho de 2005 do Ministério da Agricultura. Por esta instrução devem ser analisados na cachaça os parâmetros: acidez volátil em ácido acético; ésteres em acetato de etila; aldeídos em aldeído acético; furfural, álcoois superiores, metanol, cobre, carbamato de etila, acroleína e soma dos componentes secundários.

Por se tratar de laboratório credenciado, acreditado pelo INMETRO, as análises realizadas no ITEP para os parâmetros citados seguem metodologia descrita no Manual de Análises de Bebidas e Vinagres, do Ministério da Agricultura (BRASIL, 2005b).

A determinação dos contaminantes orgânicos e álcoois superiores foram realizados por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG-FID). O carbamato de etila foi realizado por cromatografia gasosa com detector seletivo de massas (CG –MSD). O teor alcoólico foi analisado por decímetro eletrônico (ANTO PAAR) e a acidez por volumetria de neutralização. O cobre foi quantificado por espectrofotometria de absorção atômica com forno de grafite.

3.3 Análise estatística

Os resultados obtidos foram tabulados usando o programa Microsoft Excel, sendo realizada a análise de variância (ANOVA) e as médias obtidas comparadas pelo teste de Tukey (PIMENTEL GOMES, 2000).

Quanto aos resultados das análises físico-químicas, os dados obtidos foram tabulados e analisados empregando planilhas eletrônicas no programa Microsoft Excel e o programa de análise estatística SIRICHAÏ'S STATISTICS.

Para determinar a eficiência das resinas na remoção de cobre e carbamato de etila, bem como determinar possíveis alterações em parâmetros físico-químicos, os dados foram comparados pela análise de variância (ANOVA).

Os ensaios foram realizados seguindo o delineamento em blocos ao acaso e as análises de variância dos resultados de cada parâmetro foram conduzidas adotando o esquema fatorial com dois fatores.

Para tanto, foi considerado como:

Fator A - Produto..... Código

Cachaça não-envelhecida.....NE

Cachaça envelhecida 3 anosEN

Fator B – Resinas..... Código

Resina Aniônica - Hidróxido R-OH-

Resina Aniônica - Cloreto R-Cl-

Resina Catiônica - Ácido R-H+

Resina Catiônica - Sódio..... R-Na+

Testemunha – Cachaça não-filtrada Test.

Repetições ou Blocos – Lotes Código

Foram usadas duas repetições - blocos

Lotes de cachaça não-envelhecida.....NE1 / NE2

Lotes de cachaça envelhecidaEN1 / EN2

No caso da análise físico-química, além da análise de variância, os resultados foram comparados por testes adicionais de significância, para comparação de médias (Teste de Duncan).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises físico-químicas exigidas para cachaça envolvem a determinação de mais de 10 parâmetros. Uma discussão sobre cada um destes, feita de modo individual, pode tornar a abordagem muito longa e complexa. Assim, para facilitar a análise dos dados, os parâmetros serão agrupados em duas categorias, tendo como base a legislação (BRASIL, 2005a): componentes da cachaça e contaminantes da cachaça. São tratados como Componentes os parâmetros: graduação alcoólica, acidez volátil, ésteres totais, aldeídos, furfural e alcoóis superiores. Do mesmo modo, como Contaminantes têm-se: álcool metílico, carbamato de etila, acroleína, álcool sec-butílico, álcool n-butílico e cobre.

No texto, os “contaminantes” serão abordados no primeiro tópico, sendo feita uma análise dos efeitos da filtração sobre a contaminação da cachaça. No segundo tópico faz-se uma abordagem sobre a qualidade físico-química da cachaça e os efeitos dos tratamentos testados, tomando os “componentes” como principais parâmetros para avaliação. A relação entre a filtração e o tempo de envelhecimento é analisada no terceiro tópico e, por fim, a análise de qualidade é complementada pela discussão dos dados da análise sensorial das amostras, feita no quarto tópico.

4.1 Efeito da filtração com resinas iônicas sobre os contaminantes da cachaça

Os resultados obtidos nas análises de variância (em anexo) são apresentados na Tabela 2 e na Figura 6. Estes resultados mostram que a filtração com as resinas testadas não afetou a concentração da maior parte dos contaminantes, mostrando eficiência apenas na remoção de cobre. Para os demais contaminantes analisados, ou seja, metanol, carbamato de etila, acroleína, álcool sec- e *n*-butílico, a filtração nas diferentes resinas iônicas não mostrou variações estatisticamente significativas. Ainda assim, o uso da filtração nas unidades produtoras de cachaça se mostra altamente viável mesmo que para exclusiva redução da contaminação por cobre, tendo em vista os riscos à saúde e a frequência com que este problema ocorre.

Ao fazer a determinação de cobre em 99 amostras de bebidas não alcoólicas e em 87 amostras de bebidas alcoólicas, Daher (1980), detectou que das 15 amostras de aguardente utilizadas no trabalho quatro amostras estavam acima do limite permitido pela legislação. Em estudos mais recentes é possível notar que o problema de contaminação por cobre ainda persiste e que é algo a nível nacional. Azevedo *et al* (2003) também detectou problemas quanto a cobre em cachaças produzidas em Minas Gerais. Garbin; Bogusz Junior; Montano (2005) analisaram 25 amostras de cachaça artesanal, produzidas e comercializadas em 17 municípios do noroeste do Rio Grande do Sul, e concluíram que o valor médio para a concentração deste metal foi de 5,71mg/L, valores também acima do limite legal. Pode-se citar ainda Labanca *et al.* (2006), que determinou os teores de cobre e grau alcoólico em 71 amostras de cachaças produzidas em Minas Gerais e observou que 7% das amostras estavam com os teores de cobre acima de 5mg/L.

A análise de variância dos resultados obtidos para cobre (Anexo 2) mostra que os valores de F calculados foram significativos para o fator A (produto), para o fator B (resinas) e até para a interação de AxB.

A diferença estatística entre os produtos já era esperada, pois foram usados diferentes safras de cada cachaça e, principalmente, pelos estudos já publicados sobre envelhecimento da bebida. as diferenças entre os produtos, a cachaça não-envelhecida e a cachaça envelhecida, foi tema da pesquisa de Cardello e Faria (1997). Em seu trabalho, os autores deixaram a aguardente de cana para envelhecer em tonéis de 200 litros e analisaram suas modificações físico-químicas e sensoriais nos tempos 0, 12, 24, 36 e 48 meses. Os resultados mostraram uma significativa redução no teor de cobre com o envelhecimento do produto.

Deste modo, cachaças envelhecidas (envelhecida) teriam menor teor de cobre do que as não-envelhecidas, explicando o valor de F calculado significativo para o fator A. A Tabela 2 mostra que a concentração de cobre na cachaça envelhecida não filtrada (1,70mg/l) foi cerca de metade do valor observado na cachaça não-envelhecida (3,75 mg/L). De modo geral, o gráfico da Figura 6 mostra que os valores médios para cobre nas cachaças filtradas estão abaixo do limite legal, que é de 5 mg/L.

Isto é interessante de se destacar pois os dados da análise de variância mostram que o valor de F calculado para o fator B (resinas) também foi significativo. Assim, apesar das amostras não-filtradas (controle) apresentarem concentrações de

cobre dentro dos limites definidos pela legislação, as resinas testadas diminuiram, consideravelmente, as concentrações deste contaminante.

Uma comparação entre as resinas usadas na filtração permite identificar quais obtiveram melhores resultados na remoção de cobre e dos demais contaminantes. Os dados da Tabela 2 mostram os valores das médias obtidas em cada tratamento, bem como os resultados dos testes para comparação de médias.

TABELA 2 – CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE CONTAMINANTES NAS AMOSTRAS DE CACHAÇA NÃO-ENVELHECIDA E CACHAÇA ENVELHECIDA, FILTRADAS COM DIFERENTES RESINAS DE TROCA IÔNICA.

<u>Cobre</u> (mg/L)		Resinas					
	Cachaça	Test.	R-H+	R-Na+	R-OH-	R-Cl-	Média**
	Não-envelhecida	3,75	0,60	0,22	0,22	3,20	1,60a
	Envelhecida	1,70	0,25	0,22	0,42	0,27	0,58b
	Média**	2,73a	0,43c	0,22c	0,32c	1,74b	
<u>Metanol</u> (mg/100mL)		Resinas					
	Cachaça	Test.	R-H+	R-Na+	R-OH-	R-Cl-	Média*
	Não-envelhecida	0,71	0,67	0,67	0,67	0,67	0,68b
	Envelhecida	1,11	1,08	1,08	1,08	1,01	1,07a
	Média	0,90a	0,86a	0,86a	0,86a	0,83a	
<u>Carbamato de etila</u> (µg/L)		Resinas					
	Cachaça	Test.	R-H+	R-Na+	R-OH-	R-Cl-	Média**
	Não-envelhecida	47,5	45	45	45	45	45,5b
	Envelhecida	115,5	110,5	107,5	114,5	113,5	112,3a
	Média	81,5a	77,75a	76,25a	79,75a	79,25a	
<u>Acroleína</u> (mg/100mL)		Resinas					
	Cachaça	Test.	R-H+	R-Na+	R-OH-	R-Cl-	Média**
	Não-envelhecida	0,42	0,49	0,42	0,42	0,49	0,45b
	Envelhecida	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56a
	Média	0,49a	0,53a	0,49a	0,49a	0,53a	
<u>Álcool n-butílico</u> (mg/100mL)		Resinas					
	Cachaça	Test.	R-H+	R-Na+	R-OH-	R-Cl-	Média*
	Não-envelhecida	0,65	0,65	0,65	0,55	0,65	0,63b
	Envelhecida	0,7	0,7	0,7	0,7	0,65	0,69a
	Média	0,67a	0,67a	0,68a	0,63a	0,65a	
<u>Álcool sec-butílico</u> (mg/100mL)		Resinas					
	Cachaça	Test.	R-H+	R-Na+	R-OH-	R-Cl-	Média
	Não-envelhecida	0,37	0,33	0,33	0,37	0,33	0,35a
	Envelhecida	0,26	0,26	0,29	0,25	0,26	0,26a
	Média	0,32a	0,30a	0,31a	0,31a	0,30a	

Médias seguidas da mesma letra na coluna e na linha não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Duncan, ao nível de (*) 5 % ou (**) 1% de probabilidade.

Comparando-se as quatro resinas quanto aos resultados da presença de cobre, observa-se que as resinas H⁺, Na⁺ e OH⁻ foram mais eficientes, pois as filtrações através delas diminuiram os teores deste metal de forma estatisticamente

significativa em relação à resina Cl^- . Porém, quando comparadas com o controle, mesmo a filtração através da resina Cl^- também resultou na diminuição dos teores de cobre, em particular na cachaça envelhecida, onde removeu perto de 85% do cobre presente.

A busca de formas de reduzir a contaminação com cobre vem sendo tema de diversos trabalhos. Como já citado, esta contaminação é importante tanto por aspectos associados à saúde pública, quanto pela participação do cobre na formação de outras substâncias indesejáveis na cachaça. Bruno, Vaitsman e Kunigami (2007), realizaram estudo, relacionando a influência do processo de destilação e da composição do destilador na formação de carbamato de etila em aguardentes de cana-de-açúcar, e constataram que existe uma dependência entre a concentração de carbamato de etila, a geometria do destilador e o processo de destilação.

O uso da filtração com resinas iônicas na produção de bebidas destiladas tem sido abordado em diversos trabalhos, sempre focando a remoção de cobre, mas sem avaliar o efeito sobre atributos sensoriais do produto.

Ribeiro e Prado-Filho (1997) descrevem o uso de resinas iônicas para a remoção de cobre em brandies com diferentes tempos de envelhecimento utilizando diferentes resinas trocadoras de íons. A resina catiônica nas formas sódica e hidroxílica removeu eficientemente o cobre do brandy novo, mas quando resinas aniônicas foram utilizadas não se obteve o mesmo resultado.

Santos (2009) utilizou carvão ativo e resinas de troca de íons para remoção de cobre em cachaça, mostrando bons resultados no uso das resinas. Do mesmo modo, a resina Dowex Marathon C foi avaliada por Lima *et al.* (2009), sendo mais eficiente quando comparada a outros tratamentos na remoção de cobre de cachaça.

Nos melhores tratamentos testados no presente estudo, os dados da Tabela 2 mostram que as resinas foram capazes de reduzir a concentração de cobre em 90% na cachaça não-envelhecida, de 3,75 para 0,22 mg/litro.

Quanto aos demais contaminantes, supõe-se que a qualidade da cachaça empregada possa ser uma das justificativas para os resultados não significativos. Se considerados os limites impostos pela lei (usados como valor máximo em cada um dos gráficos), estes contaminantes estavam presentes em baixas concentrações.

Os dados da Tabela 2 e os gráficos da Figura 6 mostram que não houve diferenças entre as médias quanto às resinas testadas. Entretanto, os valores de

média observados para cada um dos diferentes produtos (cachaça não-envelhecida e cachaça envelhecida) mostraram diferenças estatísticas significativas para metanol, furfural, carbamato de etila, acroleína e álcool n-butílico.

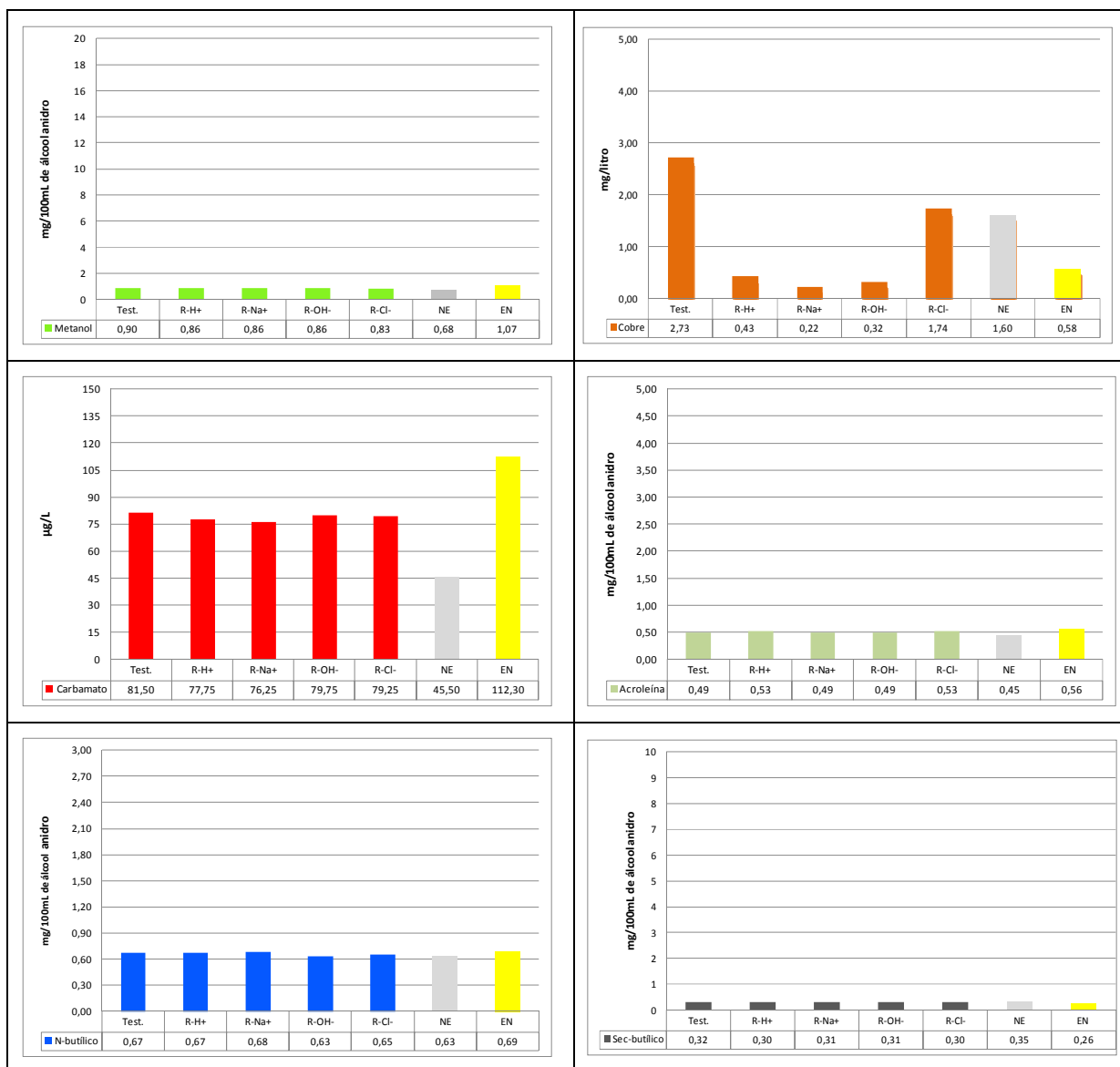


FIGURA 6 - CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE CONTAMINANTES NAS AMOSTRAS DE CACHAÇAS FILTRADAS COM DIFERENTES RESINAS DE TROCA IÔNICA.

Estas diferenças entre produtos quanto à concentração de contaminantes pode ser justificada pelo envelhecimento. Trabalhos conduzidos por Parazzi *et al.* (2008) mostraram aumento nos teores de aldeídos, ésteres, metanol, acidez e alcoóis superiores e cobre, na cachaça armazenada por um período de 36 meses em tonéis de madeira. Em outro trabalho, Miranda *et al.* (2008) colocaram aguardente proveniente de uma destilação para envelhecer em tonéis de 20 litros de

carvalho por um período de 390 dias e puderam constatar aumento significativo nos teores de acidez, ésteres, aldeídos, furfural e alcoóis superiores, enquanto os teores de cobre foram reduzidos. Se comparados os dados da composição da cachaça não-envelhecida safra 2005 e da mesma cachaça após três anos de envelhecimento podem ser observadas alterações sensíveis na composição química.

Os gráficos apresentados na Figura 6 ratificam as considerações feitas sobre:

- a similaridade dos dados obtidos para a filtração com diferentes resinas;
- as diferenças entre os produtos em função do envelhecimento;
- os baixos valores na concentração de contaminantes, em relação ao limite definido por lei.

4.2 Efeito da filtração em resinas iônicas na qualidade físico-química da cachaça.

Como proposto para a discussão dos resultados, a Instrução Normativa Nº 13 (BRASIL, 2005) define os “componentes” para serem analisados na cachaça, como o álcool (etanol) e os compostos secundários.

A graduação alcoólica é um parâmetro definido pela lei, em uma faixa que vai de 38 a 48% de álcool (v/v), cujo valor deve inclusive constar no rótulo do produto. Apesar da forte influência do álcool sobre a qualidade química e sensorial das cachaças, o fato dos produtos comerciais serem padronizados quanto à graduação alcoólica tende a diminuir sua participação na diferenciação dos produtos. Assim, os compostos secundários ou congêneres passam a ter maior importância, sendo considerados melhores indicadores de qualidade na cachaça. Almeida e Barreto (1971) descrevem os alcoóis, aldeídos, ácidos graxos e ésteres como os principais compostos aromáticos responsáveis pelo aroma das bebidas. Amerine, Berg e Cruess (1972) descrevem os ésteres como responsáveis pelo aroma da aguardente, e ainda sugerem que os alcoóis superiores podem não ser apenas importantes devido aos seus odores característicos, mas também por ação solvente sobre outras substâncias aromáticas.

A determinação dos “componentes” forneceu parâmetros para uma avaliação da qualidade das amostras analisadas e dos efeitos da filtração sobre a cachaça. Os resultados da análise de variância dos parâmetros físico-químicos (Anexo 2) e dos

testes para comparação de médias (Tabela 3) mostram que a filtração com as resinas alterou a concentração dos componentes: acidez volátil, aldeídos e ésteres. Já os componentes: álcool (etanol), furfural e soma de alcoóis não foram afetados de modo estatisticamente significativo.

TABELA 3 – CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE ÁLCOOL E CONGÊNERES NAS AMOSTRAS DE CACHAÇA NÃO-ENVELHECIDA E ENVELHECIDA, FILTRADAS COM DIFERENTES RESINAS DE TROCA IÔNICA.

		Resinas					Média**
	Cachaça	Test.	R-H+	R-Na+	R-OH-	R-Cl-	
<u>Álcool</u> (%)	Não-envelhecida	52,35	52,25	52,10	52,20	52,30	52,24a
	Envelhecida	48,25	48,00	48,00	48,30	48,05	48,12b
	Média**	50,3a	50,13a	50,05a	50,25a	50,17a	
		Resinas					Média**
	Cachaça	Test.	R-H+	R-Na+	R-OH-	R-Cl-	
<u>Acidez Volátil</u> (mg/100mL)	Não-envelhecida	31,05	9,48	22,17	1,60	32,8	16,57b
	Envelhecida	60,54	73,35	67,87	3,35	67,64	47,99a
	Média**	44,58a	33,89a	41,91a	2,4b	48,66a	
		Resinas					Média**
	Cachaça	Test.	R-H+	R-Na+	R-OH-	R-Cl-	
<u>Aldeídos</u> (mg/100mL)	Não-envelhecida	13,95	13,95	14,35	11,45	13,6	13,46b
	Envelhecida	17,1	17,65	17,15	14,9	17	16,76a
	Média**	15,53a	15,8a	15,75a	13,17b	15,3a	
		Resinas					Média**
	Cachaça	Test.	R-H+	R-Na+	R-OH-	R-Cl-	
<u>Ésteres</u> (mg/100mL)	Não-envelhecida	46,25	45	43,85	37,8	44,6	43,5b
	Envelhecida	64,2	66,45	60,9	51,15	63,8	61,1a
	Média**	55,22a	55,22a	52,38a	44,47b	54,2a	
		Resinas					Média**
	Cachaça	Test.	R-H+	R-Na+	R-OH-	R-Cl-	
<u>Soma de alcoóis</u> (mg/100mL)	Não-envelhecida	233,25	231,75	227,10	224,60	224,30	228,2b
	Envelhecida	253,65	252,10	253,15	247,70	247,85	250,89a
	Média**	243,45a	241,92a	240,12a	236,15a	236,08a	
		Resinas					Média**
	Cachaça	Test.	R-H+	R-Na+	R-OH-	R-Cl-	
<u>Furfural</u> (mg/100mL)	Não-envelhecida	0,83	0,8	0,8	0,8	0,8	0,81b
	Envelhecida	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85a
	Média**	0,84a	0,83a	0,83a	0,83a	0,83a	

Médias seguidas da mesma letra na linha e na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Duncan, ao nível de (*) 5 % ou (**) 1% de probabilidade.

Contudo, as análises dos parâmetros acidez, ésteres e aldeídos mostraram resultados com diferenças significativas entre as cachaças filtradas.

A remoção diferenciada de componentes está associada às características de cada resina, sua carga e seu regenerante, podendo afetar a eficiência do processo e as características da cachaça filtrada (Figura 7). Ribeiro e Prado-Filho (1997)

descrevem que em trabalhos comparativos para remoção de cobre em “brandies” com diferentes tempos de envelhecimento pelo tratamento com diferentes resinas trocadoras de íons, a resina catiônica removeu eficientemente o cobre do “brandy” novo nas formas sódicas e hidroxílicas, enquanto que com as resinas aniônicas não obteve sucesso, concordando com o aqui apresentado.

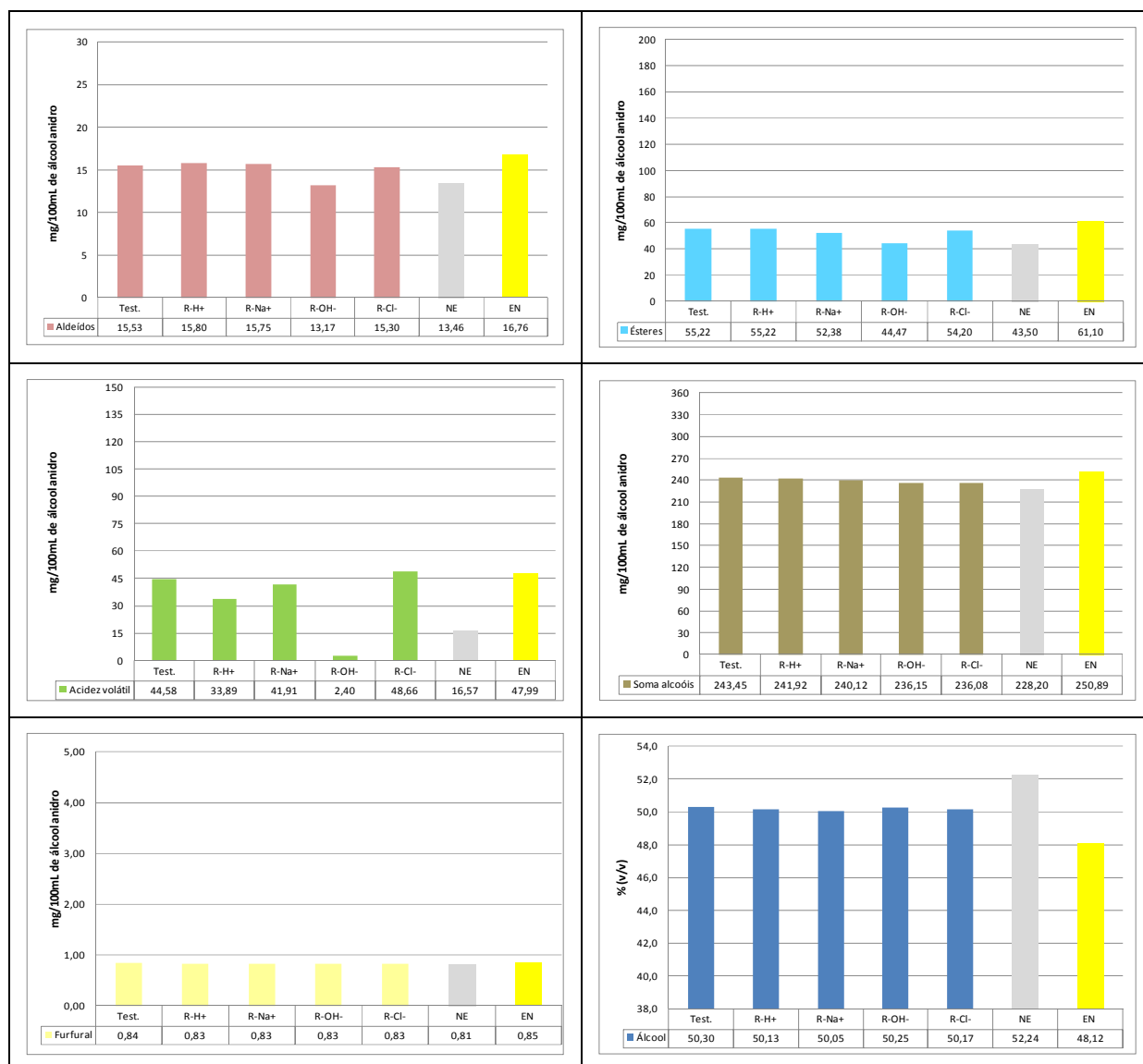


FIGURA 7 - CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE CONGÊNERES NAS AMOSTRAS DE CACHAÇAS FILTRADAS COM DIFERENTES RESINAS DE TROCA IÔNICA.

Lima *et al.*, (2009) ao estudarem diferentes substâncias adsorventes para redução de cobre em cachaça notaram que as resinas de troca iônica promoveram redução nos teores de alcoóis superiores e aldeídos, o mesmo não ocorreu para ésteres. Neste estudo não foram feitas avaliações sensoriais do produto após a

filtração não sendo possível fazer correlações sobre o efeito da filtração sobre a qualidade sensorial da bebida.

A acidez volátil é um parâmetro de qualidade no processo, indicando a ocorrência de contaminantes. Neste sentido, a Instrução Normativa Nº 13 (BRASIL, 2005a) estabelece o limite máximo como sendo de 150 mg de ácido acético/100mL de cachaça. A acidez elevada pode conferir paladar desagradável à bebida, pois o gosto e o aroma ácidos podem se tornar muito marcantes. Zee *et al.*, (1984) através da comparação das composições de brandies provenientes de seis variedades de uva e suas correlações com a qualidade sensorial, verificaram que a qualidade sensorial era diretamente proporcional a concentração de álcoois superiores e inversamente proporcional aos teores de n-propanol e de acidez.

Cleto (1997) verificou que a adição de fubá de milho no processo fermentativo, uma prática comum na produção artesanal de aguardente, reduz a concentração de n-propanol e diminui a acidez total da aguardente melhorando sua qualidade. Porém, a acidez pode ser um fator desejável, se dentro de certos limites, contribuindo para o sabor da aguardente, bem como participando da formação de aromas (esterificação) durante o envelhecimento. A redução exagerada da acidez volátil é um fator negativo, que leva à descaracterização da cachaça, fato observado nas amostras filtradas com a resina OH⁻.

A presença de ésteres também é desejável, pois o aroma típico, agradável, pungente e suave que a aguardente adquire com o envelhecimento, segundo Maia (2005); Nikänen e Nikänem (1991) devem-se principalmente ao éster acetato de etila que, em pequenas quantidades, incorpora um aroma agradável de frutas. No entanto, em grandes quantidades, confere à cachaça sabor indesejável e enjoativo (SIMPSON, 1971; AMERINE; BERG; CRUESS, 1972; HASHIZUME, 1976).

A quantidade de ésteres presente nas amostras pode ser considerada baixa, indicando se tratar de produtos com pouca intensidade aromática, mesmo assim, a filtração com as resina Na⁺ e OH⁻ reduziu ainda mais a quantidade de ésteres das amostras filtradas.

Por outro lado, o aldeído é um composto que diminui a qualidade da cachaça e, quando ingerido, interfere no sistema nervoso central provocando náuseas, vômitos e cefaléia, segundo Boza e Horii (1998); Nascimento, F.R. *et al.* (1998), sendo que sua concentração na cachaça deve ser a menor possível. Os resultados encontrados neste trabalho para aldeído mostraram diferenças estatísticas

significativas, mas apenas para a filtração com a resina OH^- , que levou a uma redução na concentração de aldeídos. Lima *et al.* (2009), verificando o efeito de substâncias empregadas para remoção de cobre sobre o teor de compostos secundários, também constataram diminuição na concentração de aldeídos após a cachaça ser duplamente filtrada em resina catiônica fortemente ácida, o que não ocorreu neste trabalho.

Os resultados da tabela 2 mostram que a filtração pela resina OH^- foi a que mais reduziu os teores de ésteres e a acidez, além de diminuir aldeídos. Sendo assim, a resina OH^- deve ser preterida em relação às demais resinas analisadas, pois foi a que mais afetou parâmetros de qualidade.

Tais alterações mostram que a filtração com resinas deve ser usada de modo criterioso. Porém, estas mesmas alterações podem indicar o uso da filtração como medida de correção para produtos fora do padrão legal pelo excesso de um destes componentes. Assim, esta operação deve ser analisada tendo em conta o produto a ser filtrado e os objetivos do processo. Além disto, antes de incluir a filtração na linha de produção, é importante ter em conta que a remoção de compostos químicos pode trazer reflexos sobre a qualidade sensorial do produto comercial. Os dados da análise físico-química devem ser correlacionados com a análise sensorial da cachaça após a filtração.

4.3 Efeito da filtração com resinas iônicas sobre a cachaça não-envelhecida e a cachaça envelhecida

4.3.1 Efeito nos parâmetros físico-químicos

Apesar de existirem estudos com filtração de cachaça empregando resinas de troca iônica, não há comparação entre a filtração de cachaça não-envelhecida e de cachaça envelhecida como a realizada neste trabalho. Para tentar isolar este fator e restringir a variação ao tempo de envelhecimento, foram selecionadas cachaças (não-envelhecida e envelhecida) elaboradas nas mesmas instalações, com a mesma variedade de cana-de-açúcar, cultivada no mesmo local.

A análise estatística dos dados adotando o esquema fatorial permitiu melhor caracterizar o efeito do fator produto (envelhecimento) nos resultados, bem como determinar possível interação entre os fatores produto e tipo de resina. Assim posto, cabe ponderar sobre diferenças entre cachaças envelhecidas e não-envelhecidas.

Os resultados das análises de variância (valor de F calculado), apresentadas em anexo, mostram que há variações estatisticamente significativas entre os produtos para todos os parâmetros determinados, exceto para acroleína e álcool sec-butílico. Compilando os dados das tabelas 2 e 3, com as médias para contaminantes e componentes das amostras, foi possível construir a Tabela 4 e comparar a cachaça envelhecida e a não envelhecida. Os resultados mostram diferenças estatísticas em praticamente todos os parâmetros analisados.

TABELA 4 – COMPARAÇÃO ENTRE AMOSTRAS DE CACHAÇA NÃO-ENVELHECIDA E ENVELHECIDA QUANTO A CONTAMINANTES E COMPONENTES QUÍMICOS.

Parâmetro	Não-envelhecida	Envelhecida
Graduação Alcoólica (°GL)**	52,24a	48,12b
Acidez volátil (mg/100mL de álcool anidro)**	16,56b	47,99a
Ésteres (mg/100mL de álcool anidro)**	43,50b	61,10a
Aldeídos (mg/100mL de álcool anidro)**	13,46b	16,76a
Furfural (mg/100mL de álcool anidro)**	0,81b	0,85a
Soma de Álcoois (mg/100mL de álcool anidro)**	228,20b	250,89a
Cobre (mg/L)**	1,60a	0,58b
Metanol (mg/100mL de álcool anidro)*	0,68b	1,07a
Carbamato de etila (µg/L)**	45,50b	112,30a
Acroleína (mg/100mL de álcool anidro)	0,45b	0,56a
Álcool <i>n</i> -butílico(mg/100mL de álcool anidro) *	0,63b	0,69a
Álcool sec-butílico (mg/100mL de álcool anidro)	0,35a	0,26a

Médias seguidas da mesma letra na linha e na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Duncan, ao nível de (*) 5 % ou (**) 1% de probabilidade.

As diferenças entre os produtos eram esperadas, havendo diversos trabalhos sobre o processo de envelhecimento e as características da cachaça, no que se refere a composição físico-química. Belchior *et al.* (2001) estudou a evolução das características físico-químicas e organolépticas de aguardentes ao longo de cinco anos de envelhecimento em madeiras de carvalho e castanheiro e detectaram aumento nos teores de acidez total, acidez volátil e extrato seco em relação a aguardente original.

Padovan, Borragini e Faria (2004), ao pesquisar o efeito da circulação da aguardente de cana no tempo de envelhecimento em ancorotes de carvalho detectou aumento nos teores de acidez fixa, compostos fenólicos e intensidade de cor quando comparadas ao produto antes do envelhecimento. Neste mesmo estudo, os resultados obtidos quanto a aceitação não revelaram diferenças entre as amostras envelhecidas de forma tradicional e utilizando-se a circulação forçada, sendo somente observadas diferenças entre as amostras envelhecidas e o controle (cachaça antes do envelhecimento).

Em outro trabalho Cardello e Faria (2000) avaliaram por testes sensoriais afetivos e análises estatísticas uni e multivariada a aceitação de 11 amostras de aguardentes de cana envelhecidas e não envelhecidas e concluiu que há uma maior preferência dos provadores pelas amostras de aguardentes envelhecidas. Os resultados sugerem também que aguardentes envelhecidas por mais de 24 meses em tonel de carvalho de 200L são preferidas pelos consumidores.

Entretanto, a interação entre os fatores produto e tipo de resina (AxB) só foi significativa para cobre. Isto significa que a eficiência da resina depende das características do produto filtrado. Como exemplo, tomando-se dados da tabela 2, a filtração com resina Na⁺ removeu 94,13% do cobre presente na cachaça não envelhecida e 87,05% na envelhecida. Enquanto isto, a resina H⁺ removeu 84,00% do cobre presente na cachaça não envelhecida e 85,29% na envelhecida.

A cachaça não-envelhecida apresentou inicialmente (controles) com quantidades inferiores a metade da concentração de carbamato de etila que a cachaça envelhecida. Este resultado já era esperado, pois, no envelhecimento ocorre um aumento considerável na concentração de carbamato de etila. Lelis (2006) ao estudar a formação de carbamato de etila durante o armazenamento em diferentes recipientes observou um aumento de aproximadamente 24% na formação de carbamato de etila em cachaça quando armazenada em tonéis de madeira. Porém, estas reações ocorrem mesmo quando o destilado é armazenado em garrafas de vidro, onde um processo fotoquímico está envolvido na formação de carbamato de etila (BATTAGLIA; CONACHER; PAGE; 1990).

Ao contrário dos resultados aqui apresentados, onde a filtração não afetou a concentração de carbamato de etila, estudo conduzido por Bruno *et al.* (2007) utilizando a resina catiônica Dowex Marathon C na filtração de cachaça logo após a

destilação, mostrou eficiência na redução do carbamato de etila através da remoção do cobre presente na bebida.

A diferença estatística encontrada para a graduação alcoólica já era esperada devido à diferença entre lotes utilizada para cada bloco. Analisando a tabela de médias é possível perceber que a cachaça envelhecida tem a graduação alcoólica inferior à cachaça não-envelhecida. Durante o processo de envelhecimento em tonéis de madeira, as aguardentes podem perder álcool ou perder água, em função da umidade relativa e da temperatura ambiente. Miranda *et al.* (2008) estudaram o perfil físico-químico de aguardente durante envelhecimento em tonéis de carvalho por um período de 390 dias de envelhecimento e não detectou diferença estatística significativa quanto a graduação alcoólica, no entanto, observou que existe uma tendência de aumento do grau alcoólico mostrando que a evaporação de água do destilado foi maior que a de etanol durante esse período. Adeegas onde a umidade é muito alta favorecem a redução no teor alcoólico da bebida, já adeegas onde a umidade é muito baixa favorecem a perda de água do produto (NICOL, 2003).

Isique, Cardello e Faria (2001), estudando o efeito do envelhecimento nos teores de enxofre de cachaças, constataram que a graduação alcoólica, ao longo dos 260 dias de armazenamento em tonéis de madeira, sofreu redução acentuada. Já Miranda *et al.* (2008), ao estudarem o perfil físico-químico da aguardente de cana durante o envelhecimento em tonéis de carvalho, observaram tendência de aumento na graduação alcoólica da bebida, mas esse aumento não foi estatisticamente significativo.

O envelhecimento de cachaça pode ser considerado como fundamental para que a bebida adquira as características sensoriais desejadas pelos consumidores (BOZA; OETTERER, 1999). Apesar disto, é importante destacar que o processo de envelhecimento apresenta problemas como: evaporação da cachaça, concentração de compostos indesejáveis, dificuldade na padronização do produto final decorrente de transformações que ocorrem nos tonéis pelo tempo de uso; além do alto custo da madeira e do tempo que a bebida deve ficar armazenada (MACCARI; STELLA; RONCATO-MACCARI, 2007).

Os dados apresentados e as considerações efetuadas buscam enfatizar a importância do envelhecimento para a cachaça e os problemas decorrentes do aumento na concentração de carbamato de etila ao longo do tempo. Assim, operações como a filtração em resinas iônicas podem contribuir para aprimorar o

processo tradicional de envelhecimento de cachaça em barris de madeira, evitando a formação de carbamato de etila pela remoção do cobre.

Pelos resultados apresentados pode-se inferir que o uso da resina se justifica quando da presença de cobre na cachaça não-envelhecida, porém não se mostra adequado o seu uso para redução de carbamato de etila em cachaça envelhecida.

4.3.2 Efeito nos atributos sensoriais.

As indústrias de alimentos e bebidas utilizam os testes sensoriais para avaliarem a aceitação de diferentes produtos, além de ser uma garantia de qualidade, pois tais testes possibilitam a identificação de diferenças perceptíveis e definem de forma rápida as características sensoriais importantes de um produto, além de apontarem particularidades não detectadas por procedimentos analíticos (MUÑOZ; CIVILLE; CARR; 1992). A análise sensorial é considerada a única forma de avaliar a aceitação de produtos alimentares pela percepção humana (STONE *et al.* 1993).

Os testes com consumidores foram realizados para avaliar possíveis alterações na qualidade do produto após a filtração. Para tanto, foram analisadas amostras das cachaças não-envelhecidas e envelhecidas, filtradas e não filtradas com diferentes resinas de troca iônica. Por se tratar de produtos com características muito distintas do ponto de vista sensorial e para evitar um excessivo número de amostras apresentadas aos julgadores, a cachaça não-envelhecida e a cachaça envelhecida foram julgadas separadamente, como citado anteriormente.

Os resultados da análise de variância são apresentados no Anexo 3 e os dados da comparação de médias são apresentados na Tabela 5.

TABELA 5 – RESULTADOS DA ANÁLISE SENSORIAL DAS AMOSTRAS DE CACHAÇA BRANCA E CACHAÇA ENVELHECIDA FILTRADAS NAS DIFERENTES RESINAS DE TROCA IÔNICA, MÉDIAS DAS NOTAS USANDO ESCALA HEDÔNICA COM 7 NÍVEIS.

Tratamento	NÃO-ENVELHECIDA	ENVELHECIDA**
Test.	3,87 a	5,20 a
R-H+	4,05 a	4,71 a
R-Na+	4,34 a	4,59 a
R- Cl -	4,04 a	4,55 a
R- OH -	3,87 a	2,82 b

Comparação de médias pelo teste de Tukey, com (*) 95% e (**) 99% de significância.

Cachaça não-envelhecida: a análise de variância mostrou diferenças significativas entre os julgadores, mas não entre os tratamentos. O valor significativo de F para julgadores pode ser explicado pelo fato de se tratar de grupo heterogêneo quanto à idade, formação escolar e sexo. Quanto ao valor de F para tratamentos, é possível considerar que os julgadores não foram capazes de identificar diferenças entre os tratamentos, ou seja, o uso das resinas não interferiu nas propriedades sensoriais da cachaça não-envelhecida.

Este fato ratifica os dados das análises físico-químicas das amostras de cachaça não-envelhecida, onde não foram observadas grandes diferenças nos resultados para os parâmetros avaliados. Deste modo, a similaridade na composição química se refletiu nos dados da análise sensorial. Os dados mostram que a cachaça não-envelhecida filtrada sofre poucas alterações químicas, o que resultaria em pequenas ou nulas alterações sensoriais, imperceptíveis aos julgadores não-treinados.

Cachaça envelhecida: os dados da análise de variância para as amostras de cachaça envelhecida mostram diferença estatística significativa entre os julgadores, como no caso da cachaça não-envelhecida, e uma diferença altamente significativa entre os tratamentos. Os dados mostram que a cachaça filtrada em uma resina específica (OH⁻) resultou nas notas mais baixas de aceitação da bebida. Este resultado está de acordo com os dados das análises químicas, pois a cachaça envelhecida filtrada em resina OH⁻ sofreu as maiores mudanças. Esta apresentou redução acentuada na acidez, além de alterações estatisticamente significativas nos teores de ésteres e aldeídos, conforme resultados das análises físico-químicas. As alterações aparentam assim ter influenciado de modo sensível a qualidade do produto e sua percepção perante os julgadores.

Ainda com relação à tabela 5, os resultados, apesar de não significativos, mostram que para a cachaça envelhecida, a testemunha foi a amostra que obteve as maiores notas de aceitação pelos consumidores. Os resultados podem ser associados aos dados das análises físico-químicas (tabela 1 e 2), que mostram uma redução na concentração de congêneres, o que pode ter reduzido a intensidade de sabor e aroma, diminuindo a qualidade da bebida.

Vários trabalhos já utilizaram a análise sensorial para avaliar e comparar a aceitação da cachaça, bem como para estudar o efeito de diferenças no processo de produção e bonificação da bebida. (FARIA *et al.*, 1995; CARDELLO; FARIA, 1997; FARIA *et al.*, 2003; ROTA; FARIA, 2009)

Odello *et al.* (2009) analisaram quimicamente 36 amostras de cachaças comerciais e realizaram avaliação sensorial com julgadores treinados e também com consumidores e obteve como resultado que as cachaças melhores classificadas foram as envelhecidas por um período não inferior a 24 meses.

Neste estudo optou-se por usar a bebida com padrão comercial, sem enriquecimento das amostras de cachaça com cobre ou com qualquer contaminante, a exemplo de outros trabalhos, como os de Ribeiro e Prado-Filho (1997), Lima *et al.* (2006) e Santos (2009).

Tal opção se deve ao objetivo do trabalho, de avaliar a eficácia das resinas na remoção de contaminantes presentes em amostras comerciais e na adoção do processo pelas unidades de produção. Simular diferenças poderia gerar produtos com características diferentes das observadas na produção comercial. A análise sensorial apresentada permite inferir que a escolha da resina é de grande importância, pois o uso destes materiais pode influenciar de modo negativo as propriedades físico-químicas e sensoriais da bebida.

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitem considerar o uso da filtração com resinas de troca iônica uma técnica passível de aplicação em unidades produtoras de cachaça. Os dados mostram que as resinas reduzem a concentração de cobre presente como contaminante da cachaça, com benefícios diretos à qualidade do produto. Além disto, a redução na presença de cobre deve inibir a formação de carbamato de etila, com benefícios adicionais na qualidade da cachaça.

No entanto, cabe destacar que outras características físico-químicas e sensoriais do produto são alteradas pela filtração. As resinas iônicas reduzem a concentração de componentes secundários, ácidos, aldeídos e ésteres, influenciando nos atributos da bebida filtrada. Esta influência é variável, de acordo com a resina usada na filtração e com o tipo de cachaça filtrada. Assim sendo, somente a cachaça envelhecida filtrada em resina aniônica ciclo OH^- recebeu avaliação diferente dos demais tratamentos. Já para a cachaça não-envelhecida, os julgadores não detectaram diferenças entre as amostras.

Estas observações indicam que a filtração pode ser adotada, desde que sua implantação seja avaliada com os dados de análises químicas e sensoriais. Novos estudos sobre o envelhecimento da cachaça após a filtração e os reflexos das resinas no produto ao longo do tempo podem trazer mais subsídios para a adoção desta prática em escala comercial.

Os resultados podem ainda ser complementados com novos testes, usando diferentes cachaças de regiões diferentes, envelhecidas em diferentes madeiras e com maior grau de contaminação ou concentração de compostos secundários.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, M. E. W.; BARRETO, H. H. C. Álcoois superiores em aguardente de cana por cromatografia em fase gasosa. **Instituto Adolfo Lutz**, v.31, p.117-124, 1971.

ALMEIDA, R. História da Cachaça: Um cálice de história. Disponível na Internet em: <http://www.cachaca.com.br/frmcachaca.html> Acessado em 23/09/2008 às 13:15.

ALVES, D.M.G. **Fatores que afetam a produção de ácidos orgânicos bem como outros parâmetros da fermentação alcoólica**. 128p Dissertação (Mestrado em Microbiologia). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz da Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1994.

AMERINE, M.A.; BERG, H.W.; CRUESS, W.V. **The technology of wine making**. 3rd ed, The AVI Publi :Westpot:, 1972.

ANDRADE, M. C. de. **Espaço e tempo na agroindústria canavieira de Pernambuco**. Estud. av. vol.15 n.43 São Paulo Sept./Dec. 2001.

ANDRADE-SOBRINHO, L. G.; BOSCOLO, M.; LIMA-NETO, B. S.; FRANCO, D. W. Carbamato de etila em bebidas alcoólicas (cachaca, tiquira, uísque e grapa). **Química Nova**, v.25, n.6b, 1074 – 1077, 2002.

ANDRADE-SOBRINHO, L. G.; CAPPELINI, L. T. D.; SILVA, A. A.; GALINARO, C. A.; BUCHVISER, S. F.; CARDOSO, D. R.; FRANCO, D. W. Teores de carbamato de etila em aguardentes de cana e mandioca: parte II. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 1, 116-119, 2009.

ANZALDUA-MORALES A. - **La evaluación sensorial de los alimentos en la teoría y la práctica**. Zaragoza: Acribia, 1994. 198p.

ARESTA, M.; BOSCOLO, M.; FRANCO, D.W. Cooper (II) catalysis in cyanide conversion into ethyl carbamate in spirits and relevant reactions. **J. Agric. Food. Chem.**, Washington, v.49, n.6, p.2819-2824, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Análise sensorial dos alimentos e bebidas - Terminologia**. NBR 12806. Rio de Janeiro, 1993. 8p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE BEBIDAS. Disponível em: <http://www.abrabe.org.br/>. Acesso em 22/09/2008.

AYLOTT, R. Whisky analysis. In: RUSSELL, I. **Whisky: Technology, Production and Marketing**. London: Academic Press, 2003. p. 277-309.

AZEVEDO, S. M.; CARDOSO, M. G.; PEREIRA, N. E.; RIBEIRO, C. F. S.; SILVA, V. F.; AGUIAR, P. M. **Levantamento da contaminação por cobre nas aguardentes de cana-de-açúcar produzidas em Minas Gerais**. Ciência e Agrotecnologia, Lavras. v.27, n.3, p.618- 624, 2003.

BARCELOS, L.V.F, CARDOSO, M.G., VILELA, F.J., ANJOS. J.P. Teores de carbamato de etila e outros componentes secundários em diferentes cachaças produzidas em três regiões do Estado de Minas Gerais: Zona da mata, Sul de Minas e Vale do Jequitinhonha. **Química Nova**, v.30, n.4, 1009-1011, 2007.

BARDI, E.; KOUTINAS, A.A.; PSARIANOS, C.; KANELAKI, M. Volatile by-products formed in low-temperature wine-making using immobilized yeast cells. **Process Biochemistry**, v.32, n.7, p.579-584, 1997.

BATHGATE, G. N. History of the development of whisk distillation. In: RUSSELL, I. **Whisky: Technology, Production and Marketing**. London: Academic Press, 2003. p.1–26.

BATTAGLIA, R.; CONACHER, R.B.S.; PAGE, B.D. Ethyl carbamate (urethana) in alcoholic beverages and foods: a review. **Food Addit. Contam.**, London, v.7, n.4, p.477-496, 1990.

BELCHIOR, A.P.; CALDEIRA, I.; COSTA, S.; LOPES, C.; TRALHÃO, G.; FERRÃO, A.F.M.; MATEUS, A.M. CARVALHO, E. Evolução das características físico-químicas e organolépticas de aguardentes Lourinha ao longo de cinco anos de envelhecimento em madeiras de carvalho e castanheiro. **Ciência Téc. Vitiv.** 16 (2), 81-94, 2001.

BIZELLI, L.C.; RIBEIRO, C.A.F.; NOVAES, F.V. Dupla destilação da aguardente de cana: teores de acidez total e de cobre. **Scientia Agrícola**, v.57 n.4, Piracicaba, 2000.

BOZA, Y.; HORII, J. **Influência da condução da destilação sobre a composição e a qualidade sensorial da aguardente de cana**. Ciênc. Tecnol. Alim., Campinas, v. 18, p. 391-396, 1998.

BOZA, Y.; HORII, J. **Influência do grau alcoólico e da acidez do destilado sobre o teor de cobre na aguardente**. Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas. v.20, n.3, p.279-284, 2000.

BOZA, Y.E.A.G. **Influência da condução da destilação sobre a composição e a qualidade sensorial da aguardente de cana**. 140p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo. Piracicaba, 1996.

BOZA, Y.; OETTERER, M.; **Envelhecimento de aguardente de cana**. Sociedade Brasileira de ciência e Tecnologia de Alimentos, 33 (1): 8-15, jan/jun 1999.

BRASIL, Decreto no 2.314, de 04 de setembro de 1997. Regulamenta a Lei nº 8.918, de 14 de julho de 1994, que dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**. Brasília, DF, v.171, p. 19.556, 1997. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/>>.

BRASIL, Instrução Normativa nº13, de 29 de junho de 2005a. Aprova o regulamento técnico para fixação dos padrões de identidade e qualidade para aguardente de cana e para cachaça. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/>>. Acesso em 22/04/2010.

BRASIL, Instrução Normativa nº 24, de 08 de setembro de 2005b. Publicado no **Diário Oficial da União**, 20 de setembro de 2005, Seção 1, Página 11. Acesso: em 06 maio de 2010. Acesso em 22/04/2010.

BRUNO, S. N. F., VAITSMAN, D. S., KUNIGAMI, C. N., SANCTOS, M. S., BRASIL, M. G. Redução dos teores de carbamato de etila em cachaças fluminenses empregando resinas catiônicas. In: **V Latin American Symposium on Food Science (SLACA), Caderno de Resumos**. (2003).

BRUNO, S.N.F.; VAITSMAN, D.S.; KUNIGAMI, C.N.; Influence of distillation processes from Rio de Janeiro in the ethyl carbamate formation in Brazilian sugar cane spirits. **Food Chemistry**, 104, 1345-1352, 2007.

CACHAÇA E BRASIL: UMA HISTÓRIA DE AMOR. **Guia oficial da cachaça**, Anuário Brasil, 122p, 2005.

CAMARA, M. **Cachaça: prazer brasileiro**. Rio de Janeiro: Mauad, 2004.143p.

CARDELLO, H.M.A.B., FARIA, J.B. Modificações físico-químicas e sensoriais de aguardente de cana durante o envelhecimento em tonéis de carvalho. **Bol. Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos** v.15, n.2, p. 87-100, 1997.

CARDELLO, H.M.A.B; FARIA, J.B. Análise descritiva quantitativa da aguardente de cana durante o envelhecimento em tonel de carvalho (*Quercus alba L.*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas v.18, p.169-175, 1998.

CARDELLO, H.M.A.B.; FARIA, J.B. Análise da aceitação de aguardentes de cana por testes afetivos e mapa de preferência interno. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 20, n. 1, p. 32-36, 2000.

CARDOSO, D.R.; LIMA-NETO, B.S.; FRANCO, D.W. Influência do material do destilador na composição química das aguardentes de cana. Parte II. **Química Nova**, vol. 26, n.2, 165-169, 2003.

CASCUDO, L.C. **História da alimentação no Brasil**. Belo Horizonte: Itatiaia/EDUSP, v.1, 1983.

CHERUBIN, R. A. **Efeitos da adição de benzoato de sódio na fermentação alcoólica para produção de aguardente de cana-de-açúcar (*Saccharum spp*)**. 70 p. Dissertação (Mestrado). Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo. Piracicaba, 1998.

CLARKE, M. A.; LEGENDRE, B. R. **Qualidade da cana-de-açúcar: impactos no rendimento do açúcar e fatores de qualidade**. STAB, v.17, n.6, 1999.

CLETO, F.V.G. **Influência da adição de ácido sulfúrico e de fubá de milho no processo fermentativo, rendimento e composição da aguardente de cana**. 109p. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" Jaboticabal, 1997.

COMERCIO EXTERIOR - **UM BRINDE COM A CACHAÇA BRASILEIRA: SALUD! SAÚDE! SALUTE! CHEERS! KAMPAI! PROSIT**. INFORME BB, Brasília - DF, 112p, novembro, 2000. Edição Especial.

COSTELL E., DURAN L. El análisis sensorial en el control de calidad de los alimentos. I Introducción. **Agroquim. Tecnol. Aliment.** v.2, n.21, p 1-10, 1981.

COZOLLINO, S. M.F. **Biodisponibilidade de Nutrientes**. 2.ed., Manole, 2007.

DAHER, A.L.K.; FREITAS, R.J.S. Determinação de cobre em bebidas. **Arq. Biol. Tecnol.**, Curitiba, v.23, n.1, p.1-9, 1980.

DUTCOSKY SD. **Análise sensorial de alimentos**. Curitiba: PUC – PR, 1995.

EGGERT J. Sensory strategy for success in the food industry. **Journal of Sensory Studies**. v 3, p 161-167, 1989.

ETIÉVANT, P.X. Wine. In: MAARSE, H. (Ed). **Volatile Compounds in Foods and Beverages**. New York: Marcel Dekker, 1991. Cap. 14, p. 483-546.

FARIA, J. B. **A influência do cobre na qualidade das aguardentes da cana *Saccharum officinarum***. Tese (Doutorado) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo. 1989.

FARIA, J.B., FRANCO, D.W., CARDELLO, H.M.A.B., BÔSCOLO, M., LIMA NETO, B.S. Avaliação sensorial de aguardente de cana (*Saccharum officinarum* L.) durante o envelhecimento em tonéis de carvalho. **Revista Brasileira de Análise de Alimentos**. Brasília. v. 1, n. 1, p. 7-16, 1995.

FARIA, J.B.; CARDELLO, H.M.A.B.; BOSCOLO, M.; ISIQUE, W.D.; ODELLO, L.; FRANCO, D.W. Evaluation of Brazilian woods as an alternative to oak for cachaças aging. **Eur. Food Res. Technol.**, n. 218, p. 83-87, 2003.

FERREIRA, V.L.P.; ALMEIDA, T.C.A.; PETTINELLI, M.L.C.V.; SILVA, M.A.A.P.; CHAVES, J.B.P.; BARBOSA, E.M.M. **Análise sensorial: testes discriminativos e afetivos**. Campinas: SBCTA, 2000. 127 p. (Manual Série Qualidade).

FREIRE, M.T.A.; REYES, F.G.R.; KUZNESOF, P.M.; VETTORAZZI, G. Aspectos de legislação do mercado internacional de embalagens plásticas para alimentos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, ano 8, São Carlos, n.4, p. 42-52, out./dez., 1998.

FURTADO, S.M.B. **Avaliação sensorial descritiva de aguardente de cana (*Saccharum officinarum* L.): influência da composição em suas características sensoriais e correlação entre as medidas sensoriais e físico-químicas**. Campinas, 1995. 99p. Tese. (Doutorado) - Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas.

GARBIN, R.; BOGUSZ JUNIOR, S.; MONTANO, M.A. Níveis de cobre em amostras de cachaça produzidas na região noroeste do Rio Grande do Sul, Brasil. *Ciência Rural*, v.35, n.6, nov-dez, 2005.

GATCHALIAN MM. **Sensory evaluation methods with statistical analysis**. University of the Philippines, Philippines. 1981, 403 p.

GLICKSMAN, M. **Gum Technology**. New York: Academic Press, 1969.

GOULD WA., GOULD RW. **Total quality assurance for the food industries**. 2ed. CTI Publications. Baltimore, 1993.

GRIMSHAW, R. W.; HARLAND, C. E. **Ion Exchange: Introduction to theory and practice**. Monographs for teachers n. 29, The Chemical Society, London, 1975 p. 3-61.

GUIA OFICIAL DA CACHAÇA. **CACHAÇA E BRASIL: UMA HISTÓRIA DE AMOR**. Anuário Brasil, 122p, 2005.

GUTIERREZ, L.E. Produção de álcoois superiores por linhagens de *Saccharomyces cerevisiae* durante a fermentação alcoólica. *Scientia Agrícola*, Piracicaba, v.50, n.3, p.464-472, 1993.

GUYMON, J.F. Chemical aspects of distilling wines into brandy. In: Webb, a.d. ed. *chemistry of winemaking*, Washington, p.232-53. **Advances in Chemistry**, séries 137, 1974.

HASHIZUME, T. Considerações sobre ésteres nas bebidas alcoólicas. **Instruções Técnicas**. Campinas, 9-109. 1976.

HART, H.; SCHUETZ, R.D. **Química orgânica**. Rio de Janeiro. Campus, 1983. Cap. 11, p. 218-244.

IHDE, A.J. **The development of modern chemistry**. New York: Dover, 851p. 1984.

ISIQUE, W.D.; CARDELLO H.M.A.B, FARIA, J.B.: Efeito do Envelhecimento nos Teores de Enxofre Presentes em Amostras de Cachaça Destiladas em Alambiques de Cobre e de Aço Inoxidável. **Alim. Nut.**, v.12, p. 33-44, 2001.

JANZANTTI, N. S. **Compostos voláteis e qualidade de sabor de cachaça**. 179 p. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2004.

JONES, R.P.; PAMMENT, N.; GREENFIELD, P.F. **Alcohol fermentation by yeasts: The effect of environmental and other variables**. Process Biochemistry, v.16, p-42-49, London, 1981.

KHYM, J.X., **Analytical Ion-Exchange Procedures in Chemistry and Biology, Theory, Equipment, Techniques**. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1974. 257p.

LABANCA, R. A.; GLORIA, M. B. A.; GOUVEIA, V. J. P.; AFONSO, R. J. de C. F. Determinação dos teores de cobre e grau alcoólico em aguardentes de cana produzidas no estado de Minas Gerais. **Química Nova**, v.29, n.5, p. 1110-1113. 2006.

LAFON, R. **Le cognac**. Paris: J. B. Bailliere e Fils, 1964.

LÉAUTÉ, R. Distillation in alambic. **American Journal of Enology and Viticulture**, v.41, n.1, p.90-103, 1990.

LEE, K.-Y. M.; PATERSON, A.; PIGGOTT, J.R. ; RICHARDSON, G. D.; Origins of flavour in whiskies and a revised flavour wheel: a review. **Journal of the Institute of Brewing**, v. 107, n.5, pp. 287-313. 2001.

LELIS, V. G. **Ocorrência de carbamato de etila e sua formação em cachaça de alambique e em aguardente de cana-de-açúcar**. 80f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2006.

LEHNINGER, A.L. **Princípios de bioquímica**. São Paulo: Saniei. 1990. 725p.

LIMA NETO, B. S., BEZERRA, C. W. B.; POLASTRO, L. R.; CAMPOS, P.; NASCIMENTO, F. R.; FRANCO, D. W. O cobre em aguardentes brasileiras: sua quantificação e controle. **Química Nova**, São Paulo, v.17, n.3. p.220-223, 1994.

LIMA NETO, B.S.; FRANCO, D.W. A aguardente e o controle químico de sua qualidade. **Engarrafador Moderno**, São Caetano do Sul, v.4, n.33, p.5-8, 1994.

LIMA, A.J.B.; CARDOSO, M. G.; GUERREIRO, M.C.; PIMENTEL, F.A. Emprego do carvão ativado para remoção de cobre em cachaça **Química Nova**, v.29, n.2, 247-250, 2006.

LIMA, A.J.B. CARDOSO, M. G.; GUIMARÃES, L.G.L.; LIMA, J.M.; NELSON, D.L. Efeito de substâncias empregadas para remoção de cobre sobre o teor de compostos secundários da cachaça. **Química Nova**, São Paulo, v 32, n 4, 845-848, 2009.

LIMA, U. A. Aguardentes. In: AQUARONE, E.; LIMA, U.A.; BORZANI, W. **Alimentos e bebidas produzidas por fermentação** (Série Biotecnologia). Edgard Blucher, v.5, cap. 4, São Paulo, p. 79-102, 1983.

LIMA, U. A. Produção nacional de aguardentes e potencialidade dos mercados internos e externos. In: MUTTON, M. J. R.; MUTTON, M. A. (Ed.). **Aguardente de cana: produção e qualidade**. Jaboticabal: FUNEP, 1992. p. 151-163.

LIMA, U. A. **Aguardente: fabricação em pequenas destilarias**. Piracicaba: Fealq, 1999. 187p.

LIMA, U. A. (Ed) **Biotecnologia na produção de alimentos**. São Paulo: Edgard Blucher, cap. 5, v.4.,p. 145-182, 2001.

LITCHEV, V. Influence of oxidation process on the development of the taste and flavor of wine distillates. **Am. J. Enol Vitic.** V.40, n.01, p.31-35, 1989.

MACCARI – JUNIOR, A.; STELLA, F.M.; RONCATO-MACCARI L. D. B. Uso de extratos comerciais de carvalho para produção de aguardente. **Rev. Acad.**, Curitiba, v. 5, n. 1, p. 11-18, jan./mar. 2007.

MAIA, A. B. R. A. Tecnologia da cachaça de alambique. **SEBRAE/MG; SINDBEBIDAS**: Belo Horizonte, 2005.

MERCK Index. 13 ed. Ed. S. Budavari. Merck and Co. Inc., Rahway, NJ. 2001.

MIRANDA, M.B.; MARTINS, N.G.S.; BELLUCO, A.E.S.; HORII, J.; ALCARDE, A.R.. Perfil físico-químico de aguardente durante envelhecimento em tonéis de carvalho. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. vol.28, suppl., p. 84-89, 2008.

MOSEDALE, J.R.; PUECH, J-L., Wood maturation of distilled beverages **Trends in Food Science & Technology** v.9 p.95-101. 1998.

MOSHA, D.; WANGABO, J.; MHINZI, G. African traditional brews: how safe are they?, **Food Chemistry**, V.57, n.2, p. 205-209, 1996.

MUÑOZ, A.M., CIVILLE, G.V., CARR, B.T. **Sensory evaluation in quality control**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992.

MUTTON, M. J. R., MUTTON, M.A. **Cachaça: orientações técnicas para produção**. 150 p, Treinamento empresarial. SEBRAE /Piauí, 2005.

NAGATO, L.A.F.; DURAN, M.C.; CARUSO, M.S.F.; BARSOTTI, R.C.F. BADOLATO, E.S.G. Monitoramento da autenticidade de amostras de bebidas alcoólicas enviadas ao Instituto Adolfo Lutz em São Paulo, **Ciência e Tecnologia dos Alimentos**. v. 21, p. 39–42, 2001.

NAGATO, L.A.F.; SILVA, O.A., YONAMINE, M., PENTEADO, M. de V.C. Quantitation of ethyl carbamate (EC) by gás chromatography and mass spectrometric detection in distilled spirits. **Alimentaria**, Madrid, 311, p. 31-36, 2003.

NASCIMENTO, F. R.; LIMA-NETO, B.S.; FRANCO, D.W. Aldeídos em bebidas alcoólicas fermento-destilladas. **O Engarrafador Moderno**, São Paulo, v.49, p.75-77, 1997a.

NASCIMENTO, F. R.; CARDOSO, D.R.; LIMA-NETO, B.S.; FRANCO, D.W.; FARIA, J.B.. Influência do material do alambique na composição química das aguardentes de cana-de-açúcar. **Química Nova**, São Paulo, v.21, n.6, p.735-739, 1998.

NASCIMENTO, M.R.L. **Remoção e recuperação de urânio de águas ácidas de mina por resina de troca iônica**. 93f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1998.

NICOL, D.A. Batch distillation. In: RUSSELL, I. **Whisky: Technology, Production and Marketing**. London: Academic Press, 2003. p. 155 – 180.

NYKÄNEN, L.; NYKÄNEN, I. Rum Flavour. In: PIGGOTT, J. R. (Ed) **Flavour of distilled beverages: origin and development**. Chichester: Ellis Horwood Limited, Cap.3, p.49-63, 1983.

NYKÄNEN, L.; NYKÄNEN, I. EM: MAARSE, H. (Ed). **Volatile Compounds in Foods and Beverages**. Marcel Dekker: New York, 1991.

NISHIMURA, K.; MATSUYAMA, R.; PIGGOTT, R.J.; SHARP, R.; DUNCAN, R.E.B. Maturation and maturation chemistry **The science and technology whiskies**. London: Logman Scientific & Technical, p.235-263, 1989.

NOVAES, F.V., Testes e análises realizados para assegurar a qualidade da aguardente brasileira. **Engarrafador Moderno**, jul/ago, p. 79-81, 1996.

ODELLO, L.; BRACESCHI, G. P.; SEIXAS, F.R.F.; SILVA, A.A.; GALINARO, C. A.; FRANCO, D. W. Análise Sensorial de Cachaça. **Química Nova**, v. 32, n. 7, 1839-1844, 2009.

OLIVEIRA, A. J. **Contribuição ao estudo da remoção do cobre da aguardente de cana-de-açúcar com resinas catiônicas**. 28p. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1970.

OSHIRO, C. R. (Org.); MACCARI JUNIOR, A. (Org.) **Cachaças do Paraná: de gole em gole... da cana ao copo...** 1. ed. Curitiba: SEBRAE-PR, 2005.104 p.

PADOVAN, F.C.; BORRAGINI, M. C. C.; FARIA, J. B. Efeito da circulação da aguardente de cana no tempo de envelhecimento em ancorotes de carvalho (quercus sp). **Alim. Nutr., Araraquara**, v. 15, n. 3, p. 267-271, 2004.

PARAZZI, C.; ARTHUR, C.M.; LOPES, J.J.C.; BORGES, M.T.M.R. Avaliação e caracterização dos principais compostos químicos da aguardente de cana-de-açúcar envelhecida em tonéis de carvalho (Quercus sp.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 1, p. 193-199, 2008.

PATARO, C.; GOMES, F.C.O.; ARAÚJO, R.A.C.; ROSA, C.A.; SCHWAN, R.F.; CAMPOS, C.R.; CLARET, A.S.; CASTRO, H.A. Utilização de leveduras selecionadas na fabricação da cachaça de alambique. **Informe Agropecuário**, EPAMIG, Belo Horizonte, v. 23, n 217, p. 37-43, 2002.

PIGGOTT, J.R.; PATERSON, A. The contributions of the process to flavour in Scotch malt whisky. In PIGGOTT, J.R.; PATERSON, A. (Eds). **Distilled beverage flavours: recent developments**. New York: VCH, 1989. 352p.

PIGGOTT, J.R. Design questions in sensory and consumer science. **Food Quality and Preference**. v.6, p.217-220, 1995.

PIMENTEL GOMES, F.P. **Curso de estatística experimental**. 14. ed. Piracicaba: Nobel, 2000. 477 p.

PINOTTI, R.F. **Quantificação do nível de nitrogênio nas etapas do processo de produção de álcool**. STAB, Piracicaba, v.10, n.1, p.34-35, 1991.

POLASTRO, L.R.; BOSO, L.M., ANDRADE-SOBRINHO, L.G.; LIMA-NETO, B.S., FRANCO, D.W. Compostos nitrogenados em bebidas destiladas: cachaça e tiquira **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v.21 n.1 Campinas Jan./Apr. 2001.

PUECH, J. L. Viellissement du cognac. **Sciences des Aliments**, v. 4, n. 1, p. 66-80, 1983.

REAZIN, G.H. Chemical mechanisms of whisky maturation. **American Journal of Enology and Viticulture**. v.32, p.283-239, 1981.

RIBEIRO, F.J.; LOPES, J.J.; FERRARI, S.E. Complementação de nitrogênio de forma contínua no processo de fermentação alcoólica. **Brasil Açucareiro**, v.1, p.26-30, 1987.

RIBEIRO, C.A.F.; PRADO-FILHO, L.G. O cobre contaminante da aguardente de cana. 24p. **NAPMA** – Publicação nº5, Piracicaba, S.P., 1997.

RIBEIRO, C.A.F.; HORII, J. Efeito de linhagens de levedura *Saccharomyces cerevisiae* na tecnologia de aguardente de cana. In **Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 16. Rio de janeiro, 1998: SBCTA, 1998.

RIFFKIN, H. L., WILSON, R., HOWIE, D., & MULLER, S. Ethyl carbamate formation in the production of pot still whisky. **Journal of the Institute of Brewing**, 95, 115–119. 1989.

RIGOTT, J. R. (Ed) **Distilled beverage flavour**. Weinheim: VCA, 1989.

ROSE, A. H. **Alcoholic beverages**. London: Academix, 1977.

ROTA, M. B.; FARIA, J. B. Efeito do processo de bidestilação na qualidade sensorial da cachaça. **Alim. Nutr., Araraquara**, v. 20, n.1, p. 121-127, 2009.

SANTOS, M.C.R. **Quantificação e remoção de íons cobre em aguardentes de cana-de-açúcar**. 65f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia. São Caetano do Sul, SP, 2009.

SARGENTELLI, V.; MAURO, A. E.; MASSABNI, A. C. Aspectos do metabolismo do cobre no homem. **Química Nova**, São Paulo, v. 19, n. 3, p. 290- 293, 1996.

SCHWAN, R.F.; CASTRO, H.A. de Fermentação. In CARDOSO, M. das G. (Ed) **Produção de Aguardente de cana-de-açúcar**, cap. 3, p 113-127 Lavras, 2001.

SCRIBAN, R. (Coord.). **Biotecnologia**. São Paulo: Manole, 489p, 1985.

SEBRAE-MG. **Diagnóstico da cachaça de Minas Gerais**. 259p. Sebrae- Belo Horizonte, 2001.

SEBRAE/NA **Cachaça artesanal : estudos de mercado. Relatório completo**. Sebrae/Na- ESPM, 154p, 2008.

SILVA, C.L.C. **Seleção de linhagens de *Saccharomyces cerevisiae* floculantes e linhagens não produtoras de H₂S e sua influência na qualidade da cachaça**. 99p (Tese, Mestre em Ciência de Alimentos). Faculdade de Farmácia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2003.

SIMPSON, A.C. **Manufacture of brandy**. Process Biochemistry, Oxford, v.6, n.2, p.25-27, 1971.

SINGLETON, V. L. Maturation of wines and spirits: comparison, facts and hypotheses. **American Journal of Enology and Viticulture**, USA. v. 46, p. 98-115, 1995.

SOUZA, M. D. C. A.; DEL MASTRO, N. L. Irradiation of cane sugar spirit. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 57, p. 257-259, 2000.

STONE, H., SIDEL, J. **Sensory evaluation practices**. 2ed. New York: Academic Press, 1993.

STUPIELLO, J.P.; HORII, J. **Condução da fermentação alcoólica**. *Saccharum*, v.4, n. 17, p. 43-46, 1981.

STUPIELLO, J.P. A cana-de-açúcar como material prima. In: **Cana-de-açúcar: cultivo e utilização**. Fundação Cargil, v. 2. 1987. p 761-849.

STUPIELLO, J.P. Destilação do vinho. In: Mutton, M.J.R., Mutton, M. A. **Aguardente de cana - produção e qualidade**. Jaboticabal, FUNEP, p.67-78, 1992a.

STUPIELLO, J.P. Produção de aguardente: qualidade da matéria-prima. In: Mutton, M.J.R., Mutton, M. A. **Aguardente de cana - produção e qualidade**. Jaboticabal, FUNEP, p.9-21, 1992b.

SUOMALAINEN, H.; LEHTONEN, M. The production of aroma compounds by yeast. **Journal of the Institute of Brewing**, 85(3): 149-56, 1979.

VARGAS, E. A.; GLÓRIA, M. B. Qualidade da cachaça de cana (*Saccharum officinarum*, L.) produzida, comercializada e/ou engarrafada no Estado de Minas Gerais. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 15, n. 1, p. 43-46, 1995.

VOGEL, A.; **Análise Química Quantitativa**, 6th ed., LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.: Rio de Janeiro, Brasil, 2002.

WATSON, K. **Temperature Relations** In: *The Yeasts*., vol.2, c.3, p.41-71. Edited by ROSE, A. H. and HARRISON, J.S. 2nd edition. Academic Press, 1987.

WATTS BM., YLIMAKI GL., JEFFERY LE., ELIAS LG. **Métodos sensoriales básicos**. Ottawa: Centro Internacional de Investigaciones para el desarrollo, 1992. 170 p.

WEBB, A. D.; KEPNER, R.E. Fusel oil analysis by means of gas-liquid partition chromatography. **American Journal Enology Viticulture**, Davis, v.12, p.51-59, 1961.

WINDHOLDS, M. (Ed) **The merck index**: an encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals. Rahway: Merck, 1976.

WHITE, J. **Yeast technology**. Chapman & Hall: London, p. 135, 1954.

YOKOYA, F. **Fabricação de cachaça de cana**. Campinas: Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologia “André Tosello”, 92p, 1995.


ZEE, J.A.; SIMARD, R.E.; CARBILLET, L.; LEBEL, C.; LIBER, E. Comparative composition of fusil oils in brandies made from six grape varieties and their relationship with sensory analysis. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, 15 54-9, 1984.

ANEXOS

ANEXO 1 - CARACTERÍSTICAS DAS RESINAS TESTADAS

Resina aniônica

Product Information



DOWEX MARATHON A

A Uniform Particle Size, High Capacity, Strong Base Anion Exchange Resin for Demineralization Applications

Product	Type	Matrix	Functional group
DOWEX® MARATHON® A	Type 1 strong base anion	Styrene-DVB gel	Quaternary amine

Guaranteed Sales Specifications		Cl ⁻ form	OH ⁻ form
Total exchange capacity, min.	eq/l kg/ft ³ as CaCO ₃	1.3 28.4	1.0 21.9
Water content	%	50 – 60	60 – 72
Uniformity coefficient, max.		1.1	1.1

Typical Physical and Chemical Properties		Cl ⁻ form	OH ⁻ form
Mean particle size†	µm	575 ± 50	610 ± 50
Whole uncracked beads	%	95 – 100	95 – 100
Total swelling (Cl ⁻ → OH ⁻)	%	20	20
Particle density	g/ml	1.08	1.06
Shipping weight, approx.	g/l lbs/ft ³	670 42	640 40

Recommended Operating Conditions

- Maximum operating temperature:
 - OH⁻ form 60°C (140°F)
 - Cl⁻ form 100°C (212°F)
- pH range 0-14
- Bed depth, min. 800 mm (2.6 ft)
- Flow rates:
 - Service/fast rinse 5-60 m/h (2-24 gpm/ft²)
 - Backwash See figure 1
 - Co-current regeneration/displacement rinse 1-10 m/h (0.4-4 gpm /ft²)
 - Counter-current regeneration/displacement rinse 5-20 m/h (2-8 gpm /ft²)
- Total rinse requirement 3-6 Bed volumes
- Regenerant:
 - Type 2-5% NaOH
 - Temperature Ambient or up to 50°C (122°F) for silica removal

† For additional particle size information, please refer to Particle Size Distribution Cross Reference Chart (Form No. 177-01775).

Page 1 of 2

* Trademark of The Dow Chemical Company
DOWEX Ion Exchange Resins

Form No. 177-01595-703

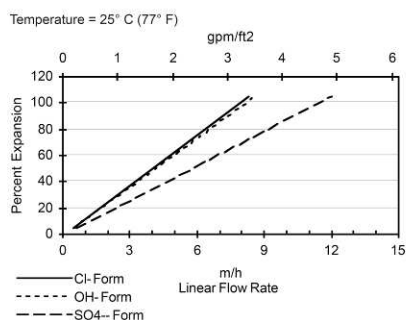
Typical properties and applications

DOWEX MARATHON A anion exchange resin is specifically designed to give high throughput and economical operation in primary demineralizer beds. Because of its uniform particle size, this resin offers a number of economic advantages over conventional (polydispersed) resins. The small uniform bead size of DOWEX MARATHON A resin results in rapid exchange kinetics during operation, more complete regeneration of the resin, and faster, more thorough rinse following regeneration. It can be used for all types of water but especially for waters that have a high percentage of silica and carbon dioxide.

Packaging

25 liter bags or 5 cubic feet fiber drums

Figure 1. Backwash Expansion Data

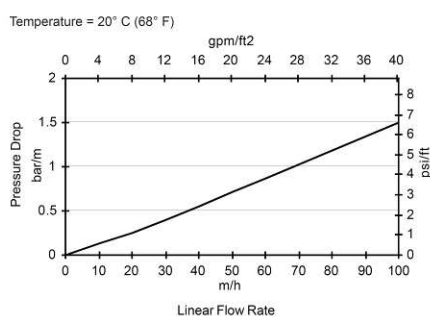


For other temperatures use:

$$F_T = F_{77°F} [1 + 0.008 (T_F - 77)], \text{ where } F \equiv \text{gpm/ft}^2$$

$$F_T = F_{25°C} [1 + 0.008 (1.8 T_C - 45)], \text{ where } F \equiv \text{m/h}$$

Figure 2. Pressure Drop Data



For other temperatures use:

$$P_T = P_{20°C} / (0.026 T_C + 0.48), \text{ where } P \equiv \text{bar/m}$$

$$P_T = P_{68°F} / (0.014 T_F + 0.05), \text{ where } P \equiv \text{psi/ft}$$

DOWEX Ion Exchange Resins
 For more information about DOWEX resins, call the Dow Liquid Separations business:

North America: 1-800-447-4369
 Latin America: (+55) 11-5188-9277
 Europe: (+32) 3-450-2240
 Japan: (+81) 3-5460-2100
 Australia: (+61) 3-9226-3545
<http://www.dowex.com>

Warning: Oxidizing agents such as nitric acid attack organic ion exchange resins under certain conditions. This could lead to anything from slight resin degradation to a violent exothermic reaction (explosion). Before using strong oxidizing agents, consult sources knowledgeable in handling such materials.

Notice: No freedom from any patent owned by Seller or others is to be inferred. Because use conditions and applicable laws may differ from one location to another and may change with time, Customer is responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for Customer's use and for ensuring that Customer's workplace and disposal practices are in compliance with applicable laws and other governmental enactments. Seller assumes no obligation or liability for the information in this document. NO WARRANTIES ARE GIVEN; ALL IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE ARE EXPRESSLY EXCLUDED.



Resina catiônica

Product Information



DOWEX MARATHON C

A Uniform Particle Size, High Capacity Cation Exchange Resin for Softening and Demineralization Applications

Product	Type	Matrix	Functional group
DOWEX [®] MARATHON [®] C	Strong acid cation	Styrene-DVB, gel	Sulfonic acid

Guaranteed Sales Specifications		Na ⁺ form	H ⁺ form
Total exchange capacity, min.	eq/l kgr/ft ³ as CaCO ₃	2.0 43.7	1.8 39.3
Water content	%	42 - 48	50 - 56
Uniformity coefficient, max.		1.1	1.1

Typical Physical and Chemical Properties		Na ⁺ form	H ⁺ form
Mean particle size [†]	µm	585 ± 50	600 ± 50
Whole uncracked beads	%	95 - 100	95 - 100
Total swelling (Na ⁺ → H ⁺)	%	8	8
Particle density	g/ml	1.28	1.20
Shipping weight	g/l lbs/ft ³	820 51	800 50

Recommended Operating Conditions	• Maximum operating temperature	120°C (250°F)
	• pH range	0 - 14
	• Bed depth, min.	800 mm (2.6 ft)
	• Flow rates:	
	Service/fast rinse	5-60 m/h (2-24 gpm/ft ²)
	Backwash	see figure 1
	Co-current regeneration/displacement rinse	1-10 m/h (0.4-4 gpm /ft ²)
	Counter-current regeneration/displacement rinse	5-20 m/h (2-8 gpm /ft ²)
	• Total rinse requirement	2 - 5 Bed volumes
	• Regenerant	1-8% H ₂ SO ₄ , 4-8% HCl or 8-12% NaCl

[†] For additional particle size information, please refer to Particle Size Distribution Cross Reference Chart (Form No. 177-01775).

Typical properties and applications

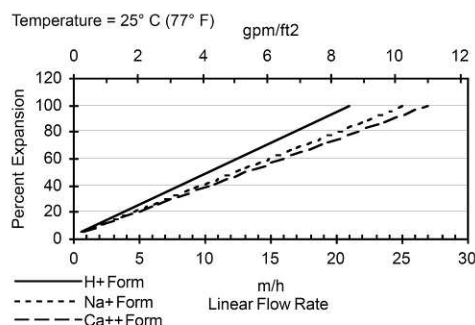
DOWEX MARATHON C strong acid cation exchange resin is a uniform particle size resin designed for demineralization applications. The small uniform beads exhibit faster kinetics than conventionally sized resins. The improved kinetics results in improved regeneration efficiency, higher operating capacity, reduced regenerant usage and less waste water.

DOWEX MARATHON C resin also shows outstanding stability to compressive and osmotic stress.

Packaging

25 liter bags or 5 cubic feet fiber drums

Figure 1. Backwash Expansion Data

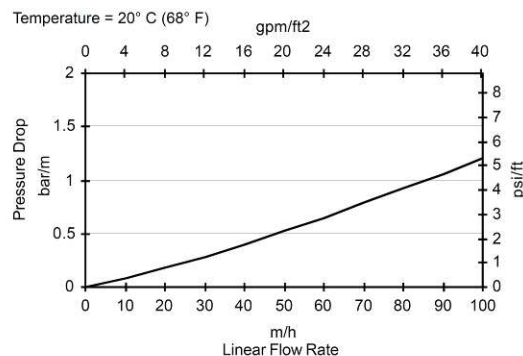


For other temperatures use:

$$F_T = F_{77°F} [1 + 0.008 (T_{°F} - 77)], \text{ where } F = \text{gpm/ft}^2$$

$$F_T = F_{25°C} [1 + 0.008 (1.8T_{°C} - 45)], \text{ where } F = \text{m/h}$$

Figure 2. Pressure Drop Data



For other temperatures use:

$$P_T = P_{20°C} / (0.026 T_{°C} + 0.48), \text{ where } P = \text{bar/m}$$

$$P_T = P_{68°F} / (0.014 T_{°F} + 0.05), \text{ where } P = \text{psi/ft}$$

DOWEX Ion Exchange Resins

For more information about DOWEX resins, call the Dow Liquid Separations business:

North America: 1-800-447-4369
Latin America: (+55) 11-5188-9277
Europe: (+32) 3-450-2240
Japan: (+81) 3-5460-2100
Australia: (+61) 3-9226-3545
<http://www.dowex.com>

Warning: Oxidizing agents such as nitric acid attack organic ion exchange resins under certain conditions. This could lead to anything from slight resin degradation to a violent exothermic reaction (explosion). Before using strong oxidizing agents, consult sources knowledgeable in handling such materials.

Notice: No freedom from any patent owned by Seller or others is to be inferred. Because use conditions and applicable laws may differ from one location to another and may change with time, Customer is responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for Customer's use and for ensuring that Customer's workplace and disposal practices are in compliance with applicable laws and other governmental enactments. Seller assumes no obligation or liability for the information in this document. NO WARRANTIES ARE GIVEN; ALL IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE ARE EXPRESSLY EXCLUDED.



ANEXO 2 - ANÁLISES DE VARIÂNCIA DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Análise de variância para os resultados da concentração de cobre[#] na cachaça não envelhecida e envelhecida após filtração em diferentes resinas iônicas.

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	F calc.	F _{0,5}	F _{0,1}
Repetição	1	1,326	1,3260	28,409	5,12	10,56
Tratamento	9	32,393	3,5992	77,104	3,18	5,35
Fator A	1	5,253	5,2530	112,533	5,12	10,56
Fator B	4	19,473	4,8683	104,286	3,63	6,42
Interação AxB	4	7,667	1,9168	41,064	3,63	6,42
Erro	9	0,047	0,0052			
Total	19	1,797	0,0946			
Média	1,08					
C.V	19,87					

[#]Valores expressos em mg/L

Análise de variância para os resultados* da concentração de metanol[#] na cachaça não envelhecida e envelhecida após filtração em diferentes resinas iônicas.

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	F calc.	F _{0,5}	F _{0,1}
Repetição	1	2,221	2,221	83,289	5,12	10,56
Tratamento	9	0,223	0,025	0,929	3,18	5,35
Fator A	1	0,219	0,219	8,229	5,12	10,56
Fator B	4	0,003	0,001	0,024	3,63	6,42
Interação AxB	4	0,001	0,000	0,009	3,63	6,42
Erro	9	0,24	0,027			
Total	19	2,684	0,141			
Média	0,9292					
C.V	17,5735					

*Dados transformados empregando a equação $=(x)^{0,5}$

[#]Valores expressos em mg/100mL de álcool anidro

Análise de variância para os resultados* da concentração de acroleína[#] na cachaça não envelhecida e envelhecida após filtração em diferentes resinas iônicas.

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	F calc.	F _{0,5}	F _{0,1}
Repetição	1	0,002	0,002	2,25	5,12	10,56
Tratamento	9	0,038	0,004	4,75	3,18	5,35
Fator A	1	0,032	0,032	36,00	5,12	10,56
Fator B	4	0,003	0,001	0,844	3,63	6,42
Interação AxB	4	0,003	0,001	0,844	3,63	6,42
Erro	9	0,008	0,001			
Total	19	0,048	0,003			
Média	0,7099					
C.V	4,1991					

*Dados transformados empregando a equação $= (x)^{0,5}$

[#]Valores expressos em mg/100mL de álcool anidro

Análise de variância para os resultados da concentração de carbamato de etila[#] na cachaça não envelhecida e envelhecida após filtração em diferentes resinas iônicas.

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	F calc.	F _{0,5}	F _{0,1}
Repetição	1	39,2	39,2000	2,208	5,12	10,56
Tratamento	9	22406,8	2489,6440	140,218	3,18	5,35
Fator A	1	22311,2	22311,2000	1256,576	5,12	10,56
Fator B	4	63,8	15,9500	0,898	3,63	6,42
Interação AxB	4	31,8	7,9500	0,448	3,63	6,42
Erro	9	159,8	17,7560			
Total	19	22605,8	1189,7790			
Média	78,90					
C.V	5,3406					

[#]Valores expressos em µg/L

Análise de variância para os resultados da concentração de álcool sec-butílico[#] na cachaça não envelhecida e envelhecida após filtração em diferentes resinas iônicas.

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	F calc.	F _{0,5}	F _{0,1}
Repetição	1	1,11	1,1100	57,391	5,12	10,56
Tratamento	9	0,034	0,0040	0,194	3,18	5,35
Fator A	1	0,029	0,0290	1,493	5,12	10,56
Fator B	4	0,001	0,0000	0,013	3,63	6,42
Interação AxB	4	0,004	0,0010	0,049	3,63	6,42
Erro	9	0,174	0,0190			
Total	19	0,318	0,0690			
Média	0,5526					
C.V	25,1684					

[#]Valores expressos em mg/100mL de álcool anidro

Análise de variância para os resultados da concentração de álcool n-butílico[#] na cachaça não envelhecida e envelhecida após filtração em diferentes resinas iônicas.

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	F calc.	F _{0,5}	F _{0,1}
Repetição	1	0,05	0,0500	22,5	5,12	10,56
Tratamento	9	0,038	0,0040	1,9	3,18	5,35
Fator A	1	0,018	0,0180	8,1	5,12	10,56
Fator B	4	0,008	0,0020	0,9	3,63	6,42
Interação AxB	4	0,012	0,0030	1,35	3,63	6,42
Erro	9	0,02	0,0020			
Total	19	0,108	0,0060			
Média	0,6600					
C.V	7,1424					

[#]Valores expressos em mg/100mL de álcool anidro

Análise de variância para os resultados da concentração de furfural[#] na cachaça não envelhecida e envelhecida após filtração em diferentes resinas iônicas.

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	F calc.	F _{0,5}	F _{0,1}
Repetição	1	0,01	0,0100	8,191	5,12	10,56
Tratamento	9	0,011	0,0010	1,000	3,18	5,35
Fator A	1	0,01	0,0100	8,191	5,12	10,56
Fator B	4	0,001	0,0000	0,101	3,63	6,42
Interação AxB	4	0,001	0,0000	0,101	3,63	6,42
Erro	9	0,011	0,0010			
Total	19	0,032	0,0020			
Média	0,8275					
C.V	4,2487					

[#]Valores expressos em mg/100mL de álcool anidro

Análise de variância para os resultados da concentração de álcool[#] na cachaça não envelhecida e envelhecida após filtração em diferentes resinas iônicas.

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	F calc.	F _{0,5}	F _{0,1}
Repetição	1	0,45	0,4500	5,127	5,12	10,56
Tratamento	9	85,112	9,4570	107,737	3,18	5,35
Fator A	1	84,872	84,8720	966,898	5,12	10,56
Fator B	4	0,157	0,0390	0,447	3,63	6,42
Interação AxB	4	0,083	0,0210	0,236	3,63	6,42
Erro	9	0,79	0,0880			
Total	19	86,352	4,5450			
Média	50,1799					
C.V	0,5904					

[#]Valores expressos em % v/v a 20°C

Análise de variância para os resultados* da concentração de acidez[#] na cachaça não envelhecida e envelhecida após filtração em diferentes resinas iônicas.

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	F calc.	F _{0,5}	F _{0,1}
Repetição	1	0,812	0,812	0,303	5,12	10,56
Tratamento	9	134,916	14,991	5,593	3,18	5,35
Fator A	1	40,815	40,815	15,229	5,12	10,56
Fator B	4	80,930	20,232	7,549	3,63	6,42
Interação AxB	4	13,172	3,293	1,229	3,63	6,42
Erro	9	24,121	2,680			
Total	19	159,85	8,413			
Média	5,4991					
C.V	29,7700					

*Dados transformados empregando a equação $= (x)^{0,5}$

[#]Valores expressos em mg/100mL de álcool anidro

Análise de variância para os resultados da concentração de aldeídos[#] na cachaça não envelhecida e envelhecida após filtração em diferentes resinas iônicas.

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	F calc.	F _{0,5}	F _{0,1}
Repetição	1	45	45,0000	67,839	5,12	10,56
Tratamento	9	74,268	8,2520	12,44	3,18	5,35
Fator A	1	54,45	54,4500	82,085	5,12	10,56
Fator B	4	19,353	4,8380	7,294	3,63	6,42
Interação AxB	4	0,465	0,1160	0,175	3,63	6,42
Erro	9	5,97	0,6630			
Total	19	125,238	6,5910			
Média	15,1099					
C.V	5,3901					

[#]Valores expressos em mg/100mL de álcool anidro

Análise de variância para os resultados da concentração de soma de alcoóis[#] na cachaça não envelhecida e envelhecida após filtração em diferentes resinas iônicas.

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	F calc.	F _{0,5}	F _{0,1}
Repetição	1	343,62	343,6200	11,493	5,12	10,56
Tratamento	9	2776,364	308,4850	10,318	3,18	5,35
Fator A	1	2574,18	2574,1800	86,098	5,12	10,56
Fator B	4	179,267	44,8170	1,499	3,63	6,42
Interação AxB	4	22,917	5,7290	0,192	3,63	6,42
Erro	9	269,084	29,8980			
Total	19	3389,069	178,3720			
Média	239,5449					
C.V	2,2826					

[#]Valores expressos em mg/100mL de álcool anidro

Análise de variância para os resultados da concentração de ésteres[#] na cachaça não envelhecida e envelhecida após filtração em diferentes resinas iônicas.

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	F calc.	F _{0,5}	F _{0,1}
Repetição	1	589,698	589,6980	44,271	5,12	10,56
Tratamento	9	1905,8	211,7560	15,897	3,18	5,35
Fator A	1	1548,8	1548,8000	116,274	5,12	10,56
Fator B	4	327,83	81,9570	6,153	3,63	6,42
Interação AxB	4	29,17	7,2920	0,547	3,63	6,42
Erro	9	119,882	13,3200			
Total	19	2615,38	137,6520			
Média	52,2999					
C.V	6,9783					

[#]Valores expressos em mg/100mL de álcool anidro

ANEXO 3 - ANÁLISES DE VARIÂNCIA DOS TESTES SENSORIAIS.

Análise de variância para os resultados dos testes sensoriais (escala hedônica com 7 níveis) com cachaça não-envelhecida após filtração em diferentes resinas iônicas.

Fonte da variação	GL	SQ	QM	F calc.	F_{0,5}	F_{0,1}
Repetição	54	210,8364	3,904377	2,567	1,35	1,53
Tratamento	4	8,2182	2,054545	1,351	2,37	3,32
Erro	216	328,5818	1,521212			
Total	274	547,6364				

Análise de variância para os resultados dos testes sensoriais (escala hedônica com 7 níveis) com cachaça envelhecida após filtração em diferentes resinas iônicas.

Fonte da variação	GL	SQ	QM	F calc.	F_{0,5}	F_{0,1}
Repetição	50	120,8078	2,416157	1,481	1,34	1,52
Tratamento	4	166,5882	41,64706	25,534	2,37	3,32
Erro	200	326,2118	1,631059			
Total	254	613,6078				